

051705

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 11 月 13 日 (13.11.2003)

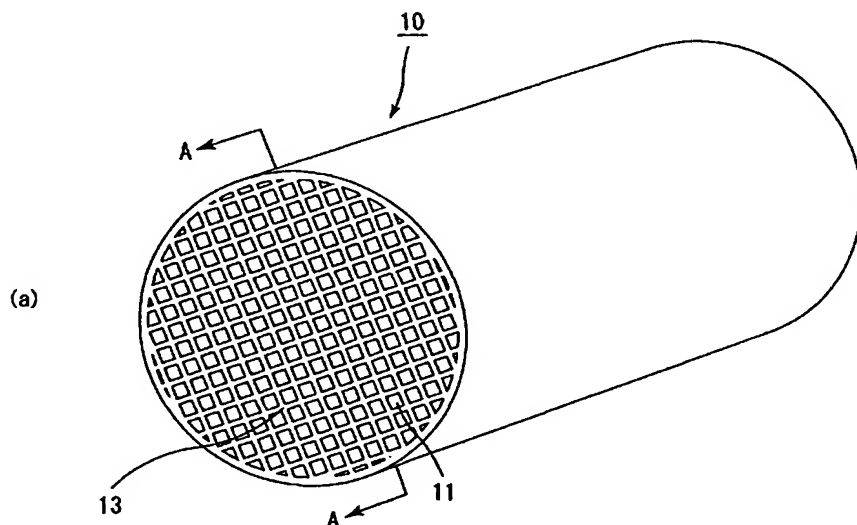
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/093658 A1

- (51) 国際特許分類: F01N 3/02 川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04480
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 9 日 (09.04.2003) (74) 代理人: 安富 康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区 西中島 5 丁目 4 番 20 号 中央ビル Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-109717 2002 年 4 月 11 日 (11.04.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒503-8004 岐阜県 大垣市 神田町 2 丁目 1 番地 Gifu (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 啓二 (YAMADA, Keiji) [JP/JP]; 〒501-0695 岐阜県 揖斐郡 揖斐 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HONEYCOMB FILTER FOR CLARIFYING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排気ガス浄化用ハニカムフィルタ



(57) Abstract: A honeycomb filter for clarifying an exhaust gas which is composed of a cylindrical article of a porous ceramic having a number of through holes so arranged as to be parallel with one another in the longitudinal direction thereof and as to be separated from one another by the wall portion thereof, wherein at one end of the cylindrical article, predetermined through holes are sealed by a filler, and at the other end thereof, the through holes not sealed at the above one end are sealed by a filler, and wherein a part or the whole of the wall portion functions as a filter for capturing particles, characterized in that the above cylindrical article has a porosity of 20 to 80 %, and the above filler has a porosity which is 90 % or less and is 0.15 to 4.0 times the porosity of the above cylindrical article. The honeycomb filter for clarifying an exhaust gas is free from the formation of a gap between a filler and a partition wall or the occurrence of cracks in the filler or in a wall portion contacting with the filler, and exhibits excellent durability.

[続葉有]

WO 03/093658 A1



---

(57) 要約:

本発明の目的は、充填材と隔壁との間に隙間が形成されたり、上記充填材や該充填材に接触する部分の壁部にクラックが発生したりすることがなく、耐久性に優れる排気ガス浄化用ハニカムフィルタを提供することである。

本発明は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された、多孔質セラミックからなる柱状体の一方の端部では、上記貫通孔のうち、所定の貫通孔が充填材により充填され、一方、上記柱状体の他方の端部で、上記一方の端部で前記充填材により充填されていない貫通孔が充填材により充填され、上記壁部の一部又は全部が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

上記柱状体の気孔率は、20～80%であり、上記充填材の気孔率は、90%以下であり、かつ、上記柱状体の気孔率の0.15～4.0倍であることを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタである。

## 1

## 明細書

## 排気ガス浄化用ハニカムフィルタ

## 関連出願の記載

- 5 本出願は、2002年4月11日に出願された日本国特許出願2002-109717号を基礎出願として優先権主張する出願である。

## 技術分野

- 10 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタとして用いられる排気ガス浄化用ハニカムフィルタに関する。

## 背景技術

- 15 バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるパティキュレート（微粒子）が環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

この排気ガスを多孔質セラミックに通過させ、排気ガス中のパティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化することができるセラミックフィルタが種々提案されている。

- 20 このようなセラミックフィルタは、通常、一方向に多数の貫通孔が並設された柱状体の貫通孔同士を隔てる隔壁がフィルタとして機能するようになっている。

- 即ち、上記ハニカムフィルタにおいて、上記柱状体に形成された貫通孔は、排気ガスの入り口側又は出口側の端部のいずれかが充填材により、所謂、市松模様となるように目封じされ、一の貫通孔に流入した排気ガスは、必ず貫通孔を隔て  
25 る隔壁を通過した後、他の貫通孔から流出するようになっており、排気ガスがこの隔壁を通過する際、パティキュレートが隔壁部分で捕捉され、排気ガスが浄化される。

このような排気ガスの浄化作用に伴い、ハニカムフィルタの貫通孔を隔てる隔壁部分には、次第にパティキュレートが堆積し、目詰まりを起こして通気を妨げ

るようになる。このため、上記ハニカムフィルタでは、定期的にヒータ等の加熱手段を用いて目詰まりの原因となっているパーティキュレートを燃焼除去して再生する再生処理を行う必要がある。

- 5 従来、このようなハニカムフィルタにおいて、貫通孔の端部に充填された充填材は、貫通孔に流入した排気ガスがハニカムフィルタを素通りしてしまうことを防止し、確実に上記排気ガスが隔壁を通過するようにするために、緻密化されていることが望ましいと考えられていた（例えば、特開昭59-225718号公報参照）。

- 10 しかしながら、このような従来のハニカムフィルタにおいて、上記柱状体は多孔質セラミックからなるものであり、この柱状体の熱膨張率と、緻密化された充填材の熱膨張率とが異なるものであった。

- 15 そのため、このようなハニカムフィルタは、例えば、製造時の焼成工程で、上記柱状体の熱膨張率と充填材の熱膨張率との相違に起因して、充填材と該充填材に接触する部分の隔壁との間に大きな熱応力が作用し、上記充填材と隔壁との間に隙間が形成されたり、上記充填材や該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生したりすることがあった。

このような問題を解決するために、ハニカムフィルタと充填材との間の熱膨張係数を調整することによって、製造過程で、クラックが起こらないようにしたフィルタが開示されている（特開昭57-42316号公報参照）。

- 20 しかしながら、ハニカムフィルタの製造時に、充填材と隔壁との間に隙間が形成されておらず、充填材や該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生していない場合であっても、このようなハニカムフィルタを用いて実際に排気ガスの浄化を行うと、高温の排気ガスや、ハニカムフィルタの再生処理時等の加熱によって繰り返し印加される冷熱サイクルによって、ハニカムフィルタの充填材と、  
25 該充填材に接触する部分の隔壁との間に、柱状体の熱膨張率と隔壁の熱膨張率との相違に起因した熱応力が蓄積され、上記充填材と隔壁との間に隙間が形成されたり、上記充填材や該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生したりすることがあった。

さらに、昨今、上記ハニカムフィルタの再生処理を、上述したようなヒータ等の加熱手段を用いる方法に代えて、ハニカムフィルタの気孔中に酸化触媒を担持させることで、上記ハニカムフィルタに流入した排気ガスに含まれる炭化水素と、上記酸化触媒とを反応させ、その際に発生する熱を利用したハニカムフィルタの再生処理を行う考え方がある。このようにして再生処理を行うハニカムフィルタでは、ハニカムフィルタの気孔中に酸化触媒を担持させるため、パティキュレートによる気孔の目詰まりが発生しやすいこと、及び、大量の熱を発生させるためには、できるだけ多くの酸化触媒を担持させる必要があること等の理由から、その気孔率を高くする必要があった。

ところが、このような高気孔率のハニカムフィルタは、柱状体の熱膨張率と、緻密化された充填材の熱膨張率との差はより大きくなるため、上述したような、製造時の焼成工程や、使用時の高温の排気ガス等に起因して充填材と隔壁との間に生じる熱応力により、充填材と隔壁との間に隙間が形成されたり、充填材や該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生したりする問題が生じやすいものであった。

加えて、このような高い気孔率のハニカムフィルタに、触媒を担持させるためには、通常、高比表面積を有するγ-アルミナ等をハニカムフィルタにコーティングして、触媒担持膜を形成し、その触媒担持膜上に触媒となる貴金属を分散担持させる方法が用いられるが、充填材と該充填材に接触する部分の隔壁との間に侵入して触媒担持膜が形成されてしまうことがあり、これらの材料の熱膨張率の差に起因した熱応力により、クラック等が発生する問題が生じることもあった。

なお、従来、排気ガス中から捕集したパティキュレートを逆洗浄の際に剥離させ易くするために充填材を通気性にしたハニカムフィルタ（特開平7-332064号公報参照）、浄化性能を向上させるために充填材の気孔率を限定したハニカムフィルタ（特開2003-3823号公報参照）が開示されている。しかしながら、これらのハニカムフィルタは、上述の問題を認識したものではなく、その目的が全く異なっているため、技術的な前提が全く異なるものである。

本発明は、これらの問題を解決するためになされたもので、充填材と隔壁との間に隙間が形成されたり、上記充填材や該充填材に接触する部分の壁部にクラックが発生したりすることがなく、耐久性に優れる排気ガス浄化用ハニカムフィルタを提供することを目的とするものである。

- 5     本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された、多孔質セラミックからなる柱状体の一方の端部では、上記貫通孔のうち、所定の貫通孔が充填材により充填され、一方、上記柱状体の他方の端部で、上記一方の端部で前記充填材により充填されていない貫通孔が充填材により充填され、上記壁部の一部又は全部が粒子捕集用フィルタとして機能する
- 10    ように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

上記柱状体の気孔率は、20～80％であり、上記充填材の気孔率は、90％以下であり、かつ、上記柱状体の気孔率の0.15～4.0倍であることを特徴とするものである。

- また、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタに触媒が担持される場合には、
- 15    上記柱状体及び充填材の気孔率は、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタに触媒担持膜が付与された後に測定されることが望ましい。

#### 図面の簡単な説明

- 図1（a）は、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの一例を模式的に示した斜視図であり、図1（b）は、そのA-A線断面図である。
- 20

図2は、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの別の一例を模式的に示した斜視図である。

- 図3（a）は、図2に示した本発明の排気ガス浄化用のハニカムフィルタに用いる多孔質セラミック部材を模式的に示した斜視図であり、図3（b）は、その
- 25    B-B線縦断面図である。

図4（a）は、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造する際の封口処理の様子を模式的に示した断面図であり、図4（b）は、その部分拡大断面である。

図5は、本発明のハニカムフィルタを製造する様子を模式的に示した側面図で

ある。

図 6 は、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタを用いた排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

図 7 (a) は、金属シェルの一例を模式的に示した斜視図であり、図 7 (b) は、金属シェルの別の一例を模式的に示した斜視図である。

#### 符号の説明

- 10、20 ハニカムフィルタ
- 11、31 貫通孔
- 10 12、32 充填材
- 13 壁部
- 24 シール材層
- 25 セラミックブロック
- 26 シール材層
- 15 30 多孔質セラミック部材
- 33 隔壁

#### 発明の詳細な開示

- 本発明は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された、多孔質セラミックからなる柱状体の一方の端部では、上記貫通孔のうち、所定の貫通孔が充填材により充填され、一方、上記柱状体の他方の端部で、上記一方の端部で前記充填材により充填されていない貫通孔が充填材により充填され、上記壁部の一部又は全部が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、
- 上記柱状体の気孔率は、20～80%であり、上記充填材の気孔率は、90%以下であり、かつ、上記柱状体の気孔率の0.15～4.0倍であることを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタである。

また、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタに触媒が担持される場合には、

上記柱状体及び充填材の気孔率は、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタに触媒担持膜が付与された後に測定されることが望ましい。

図1(a)は、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ（以下、単に本発明のハニカムフィルタともいう）の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

図1(a)に示したように、本発明のハニカムフィルタ10は、多数の貫通孔11が壁部13を隔てて長手方向に並設された一の多孔質セラミック焼結体からなる柱状体の一方の端部、又は、他方の端部における貫通孔11に充填材12が充填されており、壁部13の全部が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成されている。

即ち、ハニカムフィルタ10に形成された貫通孔11は、図1(b)に示したように、排気ガスの入り口側又は出口側のいずれかが充填材12により目封じされ、一の貫通孔11に流入した排気ガスは、必ず貫通孔11を隔てる壁部13を通過した後、他の貫通孔11から流出されるようになっている。

そして、本発明のハニカムフィルタ10に流入した排気ガス中に含まれるパーティキュレートは、壁部13を通過する際、壁部13で捕捉され、排気ガスが浄化されるようになっている。

このような構成のハニカムフィルタ10が内燃機関の排気通路に配設される排気ガス浄化装置に設置されて使用される。

なお、上記排気ガス浄化装置については後述する。

本発明のハニカムフィルタ10において、上記柱状体は、多数の貫通孔11が壁部13を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなる柱状の部材であり、上記柱状体の気孔率は20～80%である。上記柱状体の気孔率が20%未満であると、ハニカムフィルタ10がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、上記柱状体の気孔率が80%を超えると、ハニカムフィルタ10の強度が低下して容易に破壊されることがある。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡(SEM)による観測等、従来公知の方法により測定することができる。



上記柱状体の大きさとしては特に限定されず、使用する内燃機関の排気通路の大きさ等を考慮して適宜決定される。また、その形状としては、柱状であれば特に限定されず、例えば、円柱状、楕円柱状、角柱状等任意の形状を挙げることができるが、通常、図1に示したように、円柱状のものがよく用いられる。

- 5      上記柱状体を構成する多孔質セラミックとしては特に限定されず、例えば、コーゼライト、アルミナ、シリカ、ムライト等の酸化物セラミック、炭化ケイ素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、及び、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミックを挙げることができるが、通常、コーゼライト等の酸化物セラミックが使用される。安価に製造することができるとともに、比較的熱膨張係数が小さく、使用中に酸化されることがないからである。なお、上述したセラミックに金属珪素を配合した珪素含有セラミック、珪素や珪酸塩化合物で結合されたセラミックも用いることができる。
- 10

- 上記柱状体の平均気孔径は5～100 $\mu$ m程度であることが望ましい。平均気
- 15   孔径が5 $\mu$ m未満であると、パーティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、平均気孔径が100 $\mu$ mを超えると、パーティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能することができないことがある。

- また、本発明のハニカムフィルタ10は、上記柱状体の一方の端部、又は、他
- 20   方の端部における貫通孔11に充填材12が充填されたものであり、この充填材12の気孔率は90%以下である。充填材12の気孔率が90%を超えると、充填材12の強度が低下してしまい、ハニカムフィルタ10に流入される高温の排気ガスや、再生時の冷熱サイクル等に起因する熱衝撃等により充填材12が容易に破壊されてしまう。また、充填材12が破壊されない場合であっても、パーティ
- 25   キュレートが充填材12の内部を通過してしまい、排気ガス浄化用のフィルタとして十分に機能することができなくなる。

また、上記柱状体の気孔率に対する充填材12の気孔率の倍率は、その下限が0.15倍であり、その上限が4.0倍である。

上記柱状体の気孔率に対する充填材 1 2 の気孔率の倍率の下限が 0. 1 5 倍未満であると、柱状体の熱膨張率と、充填材 1 2 の熱膨張率との差が大きくなりすぎ、製造時の焼成工程において、上記熱膨張率の相違に起因して充填材 1 2 と壁部 1 3 との間に隙間や、充填材 1 2 や充填材 1 2 に接触する部分の壁部 1 3 にクラックが発生する。一方、上記柱状体の気孔率に対する充填材 1 2 の気孔率の倍率の上限が 4. 0 倍を超えると、やはり上記柱状体の熱膨張率と、充填材 1 2 の熱膨張率との差が大きくなりすぎ、製造時の焼成工程において、熱膨張率の相違に起因して充填材 1 2 と壁部 1 3 との間に隙間や、充填材 1 2 や充填材 1 2 に接触する部分の壁部 1 3 にクラックが発生し、強度が低下すると推定される。

- 10      また、上記柱状体の気孔率に対する充填材 1 2 の気孔率の倍率の下限は、0. 2 5 倍であることが望ましく、その上限は 1. 5 倍であることが望ましい。

上記柱状体の気孔率に対する充填材 1 2 の気孔率の倍率の下限が 0. 2 5 倍未満であると、柱状体の熱膨張率と、充填材 1 2 の熱膨張率との差が比較的大きく、製造時の焼成工程において、上述した隙間やクラックが発生していない場合であっても、使用時の高温の排気ガスや再生処理時の加熱等により繰り返し印加される冷熱サイクルにより、充填材 1 2 と壁部 1 3 との間に隙間が生じたり、充填材 1 2 や充填材 1 2 に接触する部分の壁部 1 3 にクラックが発生し、強度が低下することがある。また、本発明のハニカムフィルタに触媒担持膜が形成されている場合には、触媒担持膜が充填材 1 2 と充填材 1 2 に接触する部分の壁部 1 3 との間に侵入して形成されていることがあり、この場合には、触媒担持膜と充填材 1 2、充填材 1 2 に接触する部分の壁部 1 3 との熱膨張率の差に起因した熱応力によっても、同様にクラックが発生し、強度が低下することがある。

一方、上記柱状体の気孔率に対する充填材 1 2 の気孔率の倍率の上限が 1. 5 倍を超えると、やはり柱状体の熱膨張率と、充填材 1 2 の熱膨張率との差が比較的大きく、製造時の焼成工程において、上述したような隙間やクラックが発生していない場合であっても、高温の排気ガスや再生処理時の加熱等により繰り返し印加される冷熱サイクルに起因した熱応力が充填材 1 2 や充填材 1 2 に接触する部分の壁部 1 3 に蓄積され、充填材 1 2 と壁部 1 3 との間に隙間が生じたり、充

5 充填材 1 2 や充填材 1 2 に接触する部分の壁部 1 3 にクラックが発生し、強度が低下すると推定される。さらに、繰り返し長期間使用すると、高温の排気ガスが気孔率の高い充填材 1 2 部分に集中するため熱衝撃を受けやすく、充填材 1 2 が破壊されてしまうことがある。また、本発明のハニカムフィルタに触媒担持膜が形成されている場合には、触媒担持膜が充填材 1 2 と充填材 1 2 に接触する部分の壁部 1 3 との間に侵入して形成されていることがあり、この場合には、触媒担持膜と充填材 1 2、充填材 1 2 に接触する部分の壁部 1 3 との熱膨張率の差に起因した熱応力によっても、同様にクラックが発生することがある。

10 本発明のハニカムフィルタに触媒担持膜が  $1 \text{ g/L}$  以上形成されている場合には、上記柱状体の気孔率に対する充填材 1 2 の気孔率の倍率は、 $0.3 \sim 1.2$  倍であることがより好ましい。

また、上述したように、充填材 1 2 の気孔率の上限は  $90\%$  であるが、本発明のハニカムフィルタ 1 0 において、柱状体の気孔率の下限が  $20\%$  であり、上記柱状体の気孔率に対する充填材 1 2 の気孔率の倍率の下限が  $0.15$  倍であることから、充填材 1 2 の気孔率の下限は  $3\%$  となる。

15 充填材 1 2 の気孔率が  $3\%$  未満であると、充填材 1 2 と壁部 1 3 との接着強度が低くなるため、このようなハニカムフィルタを用いて排気ガスの浄化を行うと、高温の排気ガスや、再生処理時の加熱等に起因する熱衝撃によって、充填材と壁部との間に隙間やクラックが形成され、また、充填材 1 2 が抜け落ちてしまうことがある。これは、ハニカムフィルタの充填材の気孔率を  $3\%$  未満と低くしようとすると、充填材の層を形成する際に使用する充填材ペーストの粘度が高くなり非常に流動しにくくなる。このような高粘度の充填材ペーストは、柱状体となるセラミック成形体の所定の貫通孔の端部に隙間なく、かつ、セラミック成形体の端面から十分な幅で充填させることが非常に困難となる。従って、製造するハニカムフィルタの充填材と、壁部との接触面積が小さくなり、充填材と壁部との接  
25 着強度が低くなるものと考えられる。

なお、上記ハニカムフィルタの製造方法については、後で詳述する。

このような充填材 1 2 は多孔質セラミックからなるものであることが望ましい。

本発明のハニカムフィルタ 10 において、充填材 12 が充填された柱状体は多孔質セラミックからなるものであるため、充填材 12 を上記柱状体と同じ多孔質セラミックとすることで、両者の接着強度を高くすることができるとともに、充填材 12 の気孔率が上述した条件を満たすように調整することで、上記柱状体の熱膨張率と充填材 12 の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって充填材 12 と壁部 13 との間に隙間が生じたり、充填材 12 や充填材 12 に接触する部分の壁部 13 にクラックが発生したりすることを防止することができる。

充填材 12 が多孔質セラミックからなる場合、その材料としては特に限定されず、例えば、上述した柱状体を構成するセラミック材料と同様の材料を挙げることができる。

また、本発明のハニカムフィルタにおいて、柱状体は、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された角柱形状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成されていることが望ましい。上記柱状体が複数の多孔質セラミック部材に分割されているため、使用中に多孔質セラミック部材に作用する熱応力を低減させることができ、本発明のハニカムフィルタを非常に耐熱性に優れたものとすることができる。また、多孔質セラミック部材の個数を増減させることで自由にその大きさを調整することができる。

図 2 は、本発明のハニカムフィルタの別の一例を模式的に示した斜視図であり、図 3 (a) は、図 2 に示したハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、(b) は、その B-B 線断面図である。

図 2 に示したように、本発明のハニカムフィルタ 20 は、多孔質セラミック部材 30 がシール材層 24 を介して複数個結束されてセラミックブロック 25 を構成し、このセラミックブロック 25 の周囲にもシール材層 26 が形成されている。また、この多孔質セラミック部材 30 は、図 3 に示したように、長手方向に多数の貫通孔 31 が並設され、貫通孔 31 同士を隔てる隔壁 33 がフィルタとして機能するようになっている。

即ち、多孔質セラミック部材 30 に形成された貫通孔 31 は、図 3 (b) に示

したように、排気ガスの入り口側又は出口側の端部のいずれかが充填材 3 2 により目封じされ、一の貫通孔 3 1 に流入した排気ガスは、必ず貫通孔 3 1 を隔てる隔壁 3 3 を通過した後、他の貫通孔 3 1 から流出されるようになっている。

また、セラミックブロック 2 5 の周囲に形成されたシール材層 2 6 は、ハニカムフィルタ 2 0 を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック 2 5 の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で設けられているものである。

なお、図 3 (b) 中、矢印は排気ガスの流れを示している。

このような構成のハニカムフィルタ 2 0 が内燃機関の排気通路に配設された排気ガス浄化装置に設置され、内燃機関より排出された排気ガス中のパーティキュレートは、このハニカムフィルタ 2 0 を通過する際に隔壁 3 3 により捕捉され、排気ガスが浄化される。

このようなハニカムフィルタ 2 0 は、極めて耐熱性に優れ、再生処理等も容易であるため、種々の大型車両やディーゼルエンジン搭載車両等に使用されている。

このような構造の本発明のハニカムフィルタ 2 0 において、柱状体（セラミックブロック 2 5 から充填材 3 2 を除いた部材）の気孔率は、20～80%であり、充填材 3 2 の気孔率は、90%以下であり、かつ、上記柱状体の気孔率に対する充填材 3 2 の気孔率の倍率は、その下限が 0.15 倍であり、上限は 4.0 倍である。上記図 1 を用いたハニカムフィルタ 1 0 で説明した通りである。

また、本発明のハニカムフィルタ 1 0 において説明した充填材 1 2 と同様に、上記柱状体の気孔率に対する充填材 3 2 の気孔率の倍率は、その下限は 0.25 倍であり、上限は 1.5 倍であることが望ましく、充填材 3 2 の気孔率の下限は 3% となり、さらに、充填材 3 2 は多孔質セラミックからなるものであることが望ましい。

多孔質セラミック部材 3 0 の材料としては特に限定されず、上述した本発明のハニカムフィルタ 1 0 の柱状体を構成するセラミック材料と同様の材料を挙げることができるが、これらのなかでは、耐熱性が大きく、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も大きい炭化ケイ素が望ましい。

このような多孔質セラミック部材 3 0 を製造する際に使用するセラミックの粒

径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、 $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末5～65重量部とを組み合わせるのが望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミック部材30を製造することができるからである。

本発明のハニカムフィルタ20では、このような多孔質セラミック部材30がシール材層24を介して複数個結束されてセラミックブロック25が構成されており、このセラミックブロック25の外周にもシール材層26が形成されている。

即ち、本発明のハニカムフィルタ20において、シール材層は、多孔質セラミック部材30間、及び、セラミックブロック25の外周に形成されており、多孔質セラミック部材30間に形成されたシール材層（シール材層24）は、複数の多孔質セラミック部材30同士を結束する接着剤層として機能し、一方、セラミックブロック25の外周に形成されたシール材層（シール材層26）は、本発明のハニカムフィルタ20を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック25の外周から排気ガスが漏れ出すことを防止するための封止材として機能する。

上記シール材層（シール材層24及びシール材層26）を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及び無機粒子からなるもの等を挙げることができる。

なお、上述した通り、本発明のハニカムフィルタ20において、シール材層は、多孔質セラミック部材30間、及び、セラミックブロック25の外周に形成されているが、これらのシール材層（シール材層24及びシール材層26）は、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、上記シール材層が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じものであってもよく、異なるものであってもよい。

上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

- 5      上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。

- 10      上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスキー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

- 15      図2に示したハニカムフィルタ20では、セラミックブロック25の形状は円柱状であるが、本発明のハニカムフィルタにおいては、セラミックブロックの形状は円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の形状のものを挙げることができる。

- 20      セラミックブロック25の外周に形成されたシール材層26の厚さとしては特に限定されず、例えば、0.3～1.0mm程度であることが望ましい。0.3mm未満であると、セラミックブロック25の外周から排気ガスが漏れ出す場合があり、一方、1.0mmを超えると、排気ガスの漏れ出しは十分に防止することができるものの、経済性に劣るものとなる。

- 25      また、本発明のハニカムフィルタには、触媒が付与されていることが望ましい。本発明のハニカムフィルタは、このような触媒を担持することにより、排気ガス中のパティキュレートを捕集するフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有される上記CO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化するための触媒担持体として機能することができる。

上記触媒としては、排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化することができる触媒であれば特に限定されず、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴

金属等を挙げることができる。また、貴金属に加えて、アルカリ金属（元素周期表 1 族）、アルカリ土類金属（元素周期表 2 族）、希土類元素（元素周期表 3 族）、遷移金属元素が加わることもある。

また、本発明のハニカムフィルタに上記触媒を付与する際には、予めその表面  
5 に触媒担持膜を形成した後に、上記触媒を付与することが好ましい。これにより、比表面積を大きくして、触媒の分散度を高め、触媒の反応部位を増やすことができる。また、触媒担持膜によって触媒金属のシンタリングを防止することができるので、触媒の耐熱性も向上する。加えて、圧力損失を下げることを可能にする。なお、本発明のハニカムフィルタは、上記柱状体の気孔率が 20～80%で  
10 あり、上記充填材の気孔率が 90%以下であり、かつ、上記柱状体の気孔率の 0.15～4.0 倍であるので、触媒担持膜が形成されていても、触媒担持膜の熱膨張率に起因したクラック等の問題が発生することがない。

上記触媒担持膜としては、例えば、アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカ等から構成される膜を挙げることができる。

15 上記触媒担持膜を形成する方法としては特に限定されないが、例えば、アルミナからなる触媒担持膜を形成する場合には、 $\gamma$ - $Al_2O_3$  粉末を溶媒に分散させたスラリー状溶液に浸漬する方法、アルミナゾルの溶液を隔壁に付着させた後、ゲル化させてアルミナの膜を形成するゾルゲル法等を挙げることができる。

また、触媒担持膜形成用の溶液を注入又はマスキング等の方法を用いて、充填  
20 材に選択的に含浸させることにより、上記柱状体における触媒担持膜の形成量と上記充填材における触媒担持膜の形成量とを異なるものとしてもよい。

上記触媒が担持された本発明のハニカムフィルタは、従来公知の触媒付DPF（ディーゼル・パティキュレート・フィルタ）と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、本発明のハニカムフィルタが触媒担持体と  
25 しても機能する場合の詳しい説明を省略する。

上述した通り、本発明のハニカムフィルタは、該ハニカムフィルタを構成する柱状体の気孔率が 20～80%であり、充填材の気孔率が 90%以下であり、かつ、上記柱状体の気孔率の 0.15～4.0 倍である。即ち、本発明のハニカム



フィルタを構成する柱状体の気孔率と、充填材の気孔率とは、余り相違しないこととなる。その結果、上記柱状体の熱膨張率と、上記充填材の熱膨張率との差を小さくすることができ、製造時の焼成工程において、熱膨張率の相違に起因して充填材と壁部との間に隙間が生じたり、充填材や該充填材に接触する部分の壁部にクラックが発生したりすることがない。また、本発明のハニカムフィルタを使用し、高温の排気ガスや再生処理時の加熱等により繰り返し冷熱サイクルが印加された場合であっても、上記柱状体の熱膨張率と、上記充填材の熱膨張率との差が余りないため、上記冷熱サイクルに起因する熱応力の蓄積等によって、上記充填材と壁部との間に隙間が生じたり、上記充填材や該充填材に接触する部分の壁部にクラックが発生したりすることがなく、本発明のハニカムフィルタは、耐久性に優れたものとなる。

次に、上述した本発明のハニカムフィルタの製造方法の一例について説明する。

本発明のハニカムフィルタの構造が図1に示したような、その全体が一の焼結体から構成されたものである場合、まず、上述したようなセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図1に示したハニカムフィルタ10と略同形状のセラミック成形体を作製する。

上記原料ペーストは、製造後の柱状体の気孔率が20～80%となるものであれば特に限定されず、例えば、上述したようなセラミックからなる粉末にバインダー及び分散媒液を加えたものを挙げることができる。

上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1～10重量部程度が望ましい。

上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒；メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように、適量配合される。

これらセラミック粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練した後、押出成形して上記セラミック成形体を作製する。

また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。

さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）及びムライトバルーン等を挙げることができる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

そして、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機及び凍結乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に充填材となる充填材ペーストを充填し、上記貫通孔に目封じする封口処理を施す。

図4（a）は、上記封口処理を行う際に使用する封口装置の一例を模式的に示した断面図であり、（b）は、その一部を示す部分拡大断面図である。

図4に示したように、上記封口処理で用いる封口装置100は、所定のパターンに開口部111aが形成されたマスク111が側面に設置され、その内部が充填材ペースト120で満たされた二組の密閉式の充填材吐出槽110が、マスク111が形成された側面同士を向かい合うように配設されている。

このような封口装置100を用いて上記セラミック乾燥体の封口処理を行うには、まず、セラミック乾燥体40の端面40aと、充填材吐出槽110の側面に形成されたマスク111とが当接するようにセラミック乾燥体40を充填材吐出槽110の間に固定する。

このとき、マスク111の開口部111aとセラミック乾燥体40の貫通孔42とは、ちょうど対向する位置関係となっている。

続いて、充填材吐出槽 110 に、例えば、モノポンプ等のポンプを用いて一定の圧力を加えて、充填材ペースト 120 をマスク 111 の開口部 111 a より吐出させ、セラミック乾燥体 40 の貫通孔 42 の端部に充填材ペースト 120 を侵入させることで、セラミック乾燥体 40 の所定の貫通孔 42 に、充填材となる充填材ペースト 120 を充填することができる。

なお、上記封口処理で使用する封口装置は、上述したような封口装置 100 に限定されることはなく、例えば、その内部に攪拌片が配設された開放式の充填材吐出槽を備え、上記攪拌片を上下方向に移動させることにより、上記充填材吐出槽に満たされた充填材ペーストを流動させ、該充填材ペーストの充填を行う方式であつてもよい。

上記充填材ペーストとしては、後工程を経て製造される充填材の気孔率が 90 % 以下であり、かつ、セラミック乾燥体 40 を焼成することで製造される柱状体の気孔率の 0.15 ~ 4.0 倍となるものであれば特に限定されず、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができるが、上記原料ペーストで用いたセラミック粉末に潤滑剤、溶剤、分散剤及びバインダーを添加したものであることが望ましい。上記封口処理の途中で充填材ペースト中のセラミック粒子が沈降することを防止することができるからである。なお、上記充填材ペーストが、上述した条件を外れるようなものであると、本発明のハニカムフィルタにおいて説明したように、後工程を経て製造するハニカムフィルタに、充填材と壁部との接着強度の低下、充填材の強度の低下、充填材と壁部との間に隙間やクラックの発生、及び、充填材や該充填材に接触する部分の壁部にクラックが発生する等の不具合が生じることとなる。

このような充填材ペーストにおいて、上記セラミック粉末は、その平均粒径が大きな粗粉に、その平均粒径が小さな微粉が少量添加されたものであることが望ましい。上記微粉がセラミック粒子同士を接着させるからである。また、上記粗粉の平均粒径の下限は 5  $\mu\text{m}$  であることが望ましく、10  $\mu\text{m}$  であることがより望ましい。また、上記粗粉の平均粒径の上限は 100  $\mu\text{m}$  であることが望ましく、50  $\mu\text{m}$  であることがより望ましい。一方、上記微粉の平均粒径はサブミクロン

であることが望ましい。

上記潤滑剤としては特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル等からなるものを挙げることができる。

- 5      このような潤滑剤は、セラミック粉末100重量部に対して0.5～8重量部添加されることが望ましい。0.5重量部未満であると、充填材ペースト中のセラミック粒子の沈降速度が大きくなり、すぐに分離してしまうことがある。また、充填材ペーストの流路抵抗が高くなるためセラミック乾燥体の貫通孔内に十分に充填材ペーストを進入させることが困難となることがある。一方、8重量部を超
- 10    えると、セラミック乾燥体を焼成する際の収縮が大きくなりクラックが発生しやすくなる。

- 上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシプロピレンアルキルエーテルは、アルコールに酸化エチレン又は酸化プロピレンを付加重合させて製造されるものであり、ポリオキシエチレン（ポリオキシプロピレン）の一端の酸素にアルキル基が結合したものである。上記アルキル基としては特に限定されず、
- 15    例えば、炭素数が3～22のものを挙げることができる。このアルキル基は、直鎖状のものでも、側鎖を有するものでもよい。

- また、上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルと、ポリオキシプロピレンアルキルエーテルとは、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとからなるブ
- 20    ロックコポリマーにアルキル基が結合したものであってもよい。

    上記溶剤としては特に限定されず、例えば、ジエチレングリコールモノー2-エチルヘキシルエーテル等を挙げることができる。

- このような溶剤は、セラミック粉末100重量部に対して5～20重量部添加されることが望ましい。この範囲を外れるとセラミック乾燥体の貫通孔に充填材
- 25    ペーストを充填することが困難となる。

    上記分散剤としては特に限定されず、例えば、リン酸エステル塩からなる界面活性剤を挙げることができる。上記リン酸エステル塩としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニル

エーテルリン酸塩、アルキルリン酸塩等を挙げることができる。

このような分散剤は、セラミック粉末100重量部に対して0.1～5重量部添加されることが望ましい。0.1重量部未満であると、セラミック粒子を充填材ペースト中に均一に分散させることができないことがあり、一方、5重量部を超えると、充填材ペーストの密度が低下するため、焼成時の収縮量が大きくなってクラック等が発生しやすくなる。

上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル系化合物等を挙げることができる。

10    このようなバインダーは、セラミック粉末100重量部に対して1～10重量部添加されることが望ましい。1重量部未満であると、セラミック粒子と他の添加剤との結合力を十分に確保することができないことがある。一方、10重量部を超えると、バインダーの量が多くなりすぎるため、焼成工程において収縮量が大きくなってクラック等が発生しやすくなる。

15    そして、上記充填材ペーストが充填されたセラミック乾燥体に、所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、多孔質セラミックからなり、その全体が一の焼結体から構成されたハニカムフィルタを製造する。

20    なお、上記セラミック乾燥体の脱脂及び焼成の条件等は、従来から多孔質セラミックからなるハニカムフィルタを製造する際に用いられている条件を適用することができる。

また、本発明のハニカムフィルタの構造が、図2に示したような、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成されたものである場合、まず、上述したセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図3に示した多孔質セラミック部材30のような形状の生成形体を作製する。

25    なお、上記原料ペーストは、上述した一の焼結体からなるハニカムフィルタにおいて説明した原料ペーストと同様のものを挙げることができる。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させて乾燥体とした後、該乾燥体の所定の貫通孔に充填材となる充填材ペーストを充填し、上記貫通

孔を目封じする封口処理を施す。

なお、上記充填材ペーストは、上述した一の焼結体からなるハニカムフィルタにおいて説明した充填材ペーストと同様のものを挙げることができ、上記封口処理は、充填材ペーストを充填する対象が異なるほかは、上述したハニカムフィルタ 10 の場合と同様の方法を挙げるができる。

次に、上記封口処理を経た乾燥体に所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミック部材を製造する。

10   なお、上記生成形体の脱脂及び焼成の条件等は、従来から多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成されたハニカムフィルタを製造する際に用いられている条件等を適用することができる。

次に、図 5 に示したように、多孔質セラミック部材 30 が斜めに傾斜した状態で積み上げることができるように、断面 V 字形状に構成された台 80 の上に、多孔質セラミック部材 30 を傾斜した状態で載置した後、上側を向いた 2 つの側面 15   30 a、30 b に、シール材層 24 となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布してシール材ペースト層 81 を形成し、このシール材ペースト層 81 の上に、順次他の多孔質セラミック部材 30 を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状の多孔質セラミック部材 30 の積層体を作製する。この際、積層体の 4 隅にあたる多孔質セラミック部材 30 には、四角柱形状の多孔質セラミック部材を 20   2 つに切断して作製した三角柱状の多孔質セラミック部材 30 c と、三角柱状の多孔質セラミック部材 30 c と同じ形状の樹脂部材 82 とを易剥離性の両面テープ等で貼り合わせてなるものを使用し、多孔質セラミック部材 30 の積層が完了した後に、積層体の 4 隅を構成する樹脂部材 82 を全て取り除くことによって、積層体を断面多角柱状にしてもよい。これにより、積層体の外周部を切削加工して 25   セラミックブロックを作製した後に廃棄されることとなる多孔質セラミック部材からなる廃棄物の量を減らすことができる。

上記図 5 に示した方法以外であっても、断面多角柱状の積層体を作製する方法としては、作製するハニカムフィルタの形状に合わせて、例えば、4 隅の多孔質

セラミック部材を省略する方法、三角柱状の多孔質セラミック部材を組み合わせる方法等を用いることができる。また、もちろん四角柱状の積層体を作製してもよい。

- 5      なお、上記シール材ペーストを構成する材料としては、上述した本発明のハニカムフィルタにおいて説明した通りであるのでここではその説明を省略する。

次に、この多孔質セラミック部材 30 の積層体を加熱してシール材ペースト層 81 を乾燥、固化させてシール材層 24 とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図 2 に示したような形状に切削することで、セラミックブロック 25 を作製する。

- 10      そして、セラミックブロック 25 の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層 26 を形成することで、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成されたハニカムフィルタを製造することができる。

このようにして製造したハニカムフィルタはいずれも柱状であり、その構造は、多数の貫通孔が壁部を隔てて並設されている。

- 15      ただし、ハニカムフィルタが、図 1 に示したような、その全体が一の焼結体からなる構造である場合、多数の貫通孔を隔てる壁部は、その全体が粒子捕集用フィルタとして機能するのに対し、ハニカムフィルタが、図 2 に示したような、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束された構造である場合、多数の貫通孔を隔てる壁部は、多孔質セラミック部材を構成する隔壁と、当該多孔質セラミック部材を結束するシール材層とからなるため、その一部、即ち、多孔質セラミック部材のシール材層と接していない隔壁部分が粒子捕集用フィルタとして機能する。

- 25      本発明のハニカムフィルタは、エンジン等の内燃機関の排気通路に配設される排気ガス浄化装置に設置されて使用される。なお、本発明のハニカムフィルタでは、捕集して堆積した微粒子を除去する再生処理の方法として、気流により逆洗浄を行う方法が用いられてもよく、それ以外の方法が用いられてもよい。それ以外の方法としては特に限定されるものではないが、例えば、排気ガスを加熱することにより微粒子を燃焼させて除去する方法等が挙げられる。

図6は、本発明のハニカムフィルタが設置された排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。なお、図6に示す本発明のハニカムフィルタでは、捕集して堆積した微粒子を除去する再生処理の方法として、上述した加熱により微粒子を除去する方法が用いられている。

- 5 図6に示したように、排気ガス浄化装置600は、主に、本発明のハニカムフィルタ60、ハニカムフィルタ60の外方を覆うケーシング630、ハニカムフィルタ60とケーシング630との間に配置された保持シール材620、及び、ハニカムフィルタ60の排気ガス流入側に設けられた加熱手段610から構成されており、ケーシング630の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等  
10 の内燃機関に連結された導入管640が接続されており、ケーシング630の他端部には、外部に連結された排出管650が接続されている。なお、図6中、矢印は排気ガスの流れを示している。

また、図6において、ハニカムフィルタ60は、図1に示したハニカムフィルタ10であってもよく、図2に示したハニカムフィルタ20であってもよい。

- 15 このような構成からなる排気ガス浄化装置600では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管640を通過してケーシング630内に導入され、ハニカムフィルタ60の貫通孔から壁部（隔壁）を通過してこの壁部（隔壁）でパティキュレートが捕集されて浄化された後、排出管650を通過して外部へ排出されることとなる。

- 20 そして、ハニカムフィルタ60の壁部（隔壁）に大量のパティキュレートが堆積し、圧損が高くなると、ハニカムフィルタ60の再生処理が行われる。

上記再生処理では、加熱手段610を用いて加熱されたガスをハニカムフィルタ60の貫通孔の内部へ流入させることで、ハニカムフィルタ60を加熱し、壁部（隔壁）に堆積したパティキュレートを燃焼除去するのである。

- 25 保持シール材620を構成する材料としては特に限定されず、例えば、結晶質アルミナ繊維、アルミナ－シリカ繊維、シリカ繊維等の無機繊維や、これらの無機繊維を一種以上含む繊維等を挙げることができる。

また、保持シール材620には、アルミナ及び／又はシリカが含有されている



ことが望ましい。保持シール材 620 の耐熱性及び耐久性が優れたものとなるからである。特に、保持シール材 620 は、50 重量%以上のアルミナが含有されていることが望ましい。900～950℃程度の高温下であっても、弾性力が高くなり、ハニカムフィルタ 60 を保持する力が高まるからである。

- 5      また、保持シール材 620 には、ニードルパンチ処理が施されていることが望ましい。保持シール材 620 を構成する繊維同士が絡み合い、弾性力が高くなり、ハニカムフィルタ 60 を保持する力が向上するからである。

- 保持シール材 620 の形状としては、ハニカムフィルタ 60 の外周に被覆することができる形状であれば特に限定されず、任意の形状を挙げることができるが、  
10   矩形状の基材部の一の辺に凸部が形成され、該一の辺に対向する辺に凹部が形成され、ハニカムフィルタ 60 の外周に被覆した際、上記凸部と凹部とがちょうど嵌合されるような形状であることが望ましい。ハニカムフィルタ 60 の外周に被覆した保持シール材 620 にズレが発生しにくくなるからである。

- ケーシング 630 の材質としては特に限定されず、例えば、ステンレス等を挙げ  
15   げることができる。

また、その形状は特に限定されず、図 7 (a) に示したケーシング 71 のような筒状であってもよく、(b) に示したケーシング 72 のような筒をその軸方向に 2 分割した 2 分割シェル状であってもよい。

- また、ケーシング 630 の大きさは、ハニカムフィルタ 60 を、保持シール材  
20   620 を介して内部に設置することができるよう適宜調整される。そして、図 6 に示したように、ケーシング 630 の一端面には、排気ガスを導入させる導入管 640 が接続され、他端面には、排気ガスを排出させる排出管 650 が接続されるようになっている。

- 加熱手段 610 は、上述した通り、ハニカムフィルタ 60 の再生処理において、  
25   ハニカムフィルタ 60 の壁部（隔壁）に堆積したパーティキュレートを燃焼除去させるために、貫通孔の内部に流入させるガスを加熱するために設けられており、このような加熱手段 610 としては特に限定されず、例えば、電気ヒータやバーナー等を挙げることができる。

なお、上記貫通孔の内部に流入させるガスとしては、例えば、排気ガスや空気等を挙げることができる。

また、このような排気ガス浄化装置では、図6に示したように、ハニカムフィルタ60の排気ガス流入側に設けた加熱手段610によりハニカムフィルタ60を加熱するような方式であってもよく、例えば、ハニカムフィルタに酸化触媒を担持させ、この酸化触媒を担持させたハニカムフィルタに炭化水素を流入させることで、上記ハニカムフィルタを発熱させる方式であってもよく、また、ハニカムフィルタの排気ガス流入側に酸化触媒を配置し、該酸化触媒に炭化水素を供給することで発熱させ、上記ハニカムフィルタを加熱する方式であってもよい。

- 10 酸化触媒と炭化水素との反応は、発熱反応であるので、この反応時に発生する多量の熱を利用することにより、排気ガスの浄化と並行して、ハニカムフィルタの再生を行うことができる。

- 15 このような本発明のハニカムフィルタを設置した排気ガス浄化装置を製造するには、まず、本発明のハニカムフィルタの外周に被覆する保持シール材を作製する。

上記保持シール材を作製するには、まず、結晶質アルミナ繊維、アルミナーシリカ繊維、シリカ繊維等の無機繊維や、これらの無機繊維を一種以上含む繊維等を用いて無機質マット状物（ウェブ）を形成する。

- 20 また、上記無機質マット状物を形成する方法としては特に限定されず、例えば、上述した繊維等を、接着剤を含んだ溶液中に分散させ、紙を作る抄紙機等を利用して無機質マット状物を形成する方法等を挙げることができる。

- また、上記無機質マット状物にニードルパンチ処理を施すことが望ましい。ニードルパンチ処理を施すことにより、繊維同士を絡み合わせることができ、弾性力が高く、ハニカムフィルタを保持する力に優れる保持シール材を作製することができるからである。
- 25

その後、上記無機質マット状物に切断加工を施して、例えば、上述したような矩形状の基材部の一の辺に凸部が設けられ、該一の辺に対向する辺に凹部が設けられたような形状の保持シール材を作製する。

次に、本発明のハニカムフィルタの外周に上記保持シール材を被覆し、該保持シール材を固定する。

上記保持シール材を固定する手段としては特に限定されず、例えば、接着剤で貼着したり、紐状体で縛る手段等を挙げることができる。また、特別な手段で固定をせず、ハニカムフィルタに被覆しただけの状態、次の工程に移行しても差し支えない。なお、上記紐状体は、熱で分解する材料であってもよい。ケーシング内にハニカムフィルタを設置した後であれば、紐状体が熱により分解してもハニカムフィルタはケーシング内に設置されているので、保持シール材が剥がれてしまうことはないからである。

10 次に、上記工程を経たハニカムフィルタをケーシング内に設置する。

なお、上記ケーシングの材料、形状及び構成等については、上述した通りであるのでここでは、その説明を省略する。

ハニカムフィルタを、ケーシング内に設置する方法としては、上記ケーシングが筒状のケーシング71である場合（図7（a））、例えば、保持シール材が被覆されたハニカムフィルタをその一端面から押し込み、所定の位置に設置した後、導入管、配管及び排出管等と接続するための端面を、ケーシング71の両端部に形成する方法を挙げることができる。なお、ケーシング71は有底の筒状であってもよい。

この際、固定したハニカムフィルタが容易に移動しないように、かなりの力を加えた状態で、ようやく押し込むことができる程度に、保持シール材の厚さ、ハニカムフィルタの大きさ、ケーシング71の大きさ等を調整する必要がある。

また、図7（b）に示したように、上記ケーシングの形状が2分割シェル状のケーシング72である場合には、例えば、ハニカムフィルタを半筒状の下部シェル72b内の所定箇所に設置した後、上部固定部73に形成した貫通孔73aと、下部固定部74に形成した貫通孔74aとがちょうど重なるように、半筒状の上部シェル72aを下部シェル72bの上に載置する。そして、ボルト75を貫通孔73a、74aに挿通しナット等で固定することで、上部シェル72aと下部シェル72bとを固定する。そして、導入管、配管及び排出管等と接続するため

の開口を有する端面を、ケーシング 7 2 の両端部に形成する方法を挙げることができる。この場合にも、固定したハニカムフィルタが移動しないように、保持シール材の厚さ、ハニカムフィルタの大きさ、ケーシング 7 2 の大きさ等を調整する必要がある。

- 5      この 2 分割シェル状のケーシング 7 2 は、内部に設置したハニカムフィルタの取替えが、筒状のケーシング 7 1 よりも容易である。

次に、本発明のハニカムフィルタの再生処理を行う際に、ハニカムフィルタの貫通孔内に流入させるガスを加熱するための加熱手段を設ける。

- 10      上記加熱手段としては特に限定されず、例えば、電気ヒータやバーナー等を挙げることができる。

また、上記加熱手段は、通常、ケーシング内に設置したハニカムフィルタの排気ガス流入側の端面近傍に設ける。

- 15      なお、上記排気ガス浄化装置において説明した通り、上述したような加熱手段を設けずに、本発明のハニカムフィルタに酸化触媒を担持させてもよく、ハニカムフィルタの排気ガス流入側に酸化触媒を配置してもよい。

次に、本発明のハニカムフィルタと加熱手段とを内部に設置したケーシングを内燃機関の排気通路に接続することで本発明のハニカムフィルタを設置した排気ガス浄化装置を製造することができる。

- 20      具体的には、上記ケーシングの加熱手段が設けられた側の端面をエンジン等の内燃機関に連結された導入管に接続し、他端面を外部へ連結された排出管に接続する。

発明を実施するための最良の形態

- 25      以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### (実施例 1)

(1) 平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末 60 重量%と、平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  の  $\beta$  型炭化珪素粉末 40 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部

に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を5重量部、水を10重量部加えて混練して原料ペーストを調製した。

次に、上記原料ペーストを押出成形機に充填し、押出速度10cm/分にて図3に示した多孔質セラミック部材30と略同形状のセラミック成形体を作製し、  
5 上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させてセラミック乾燥体とした。

次に、平均粒径10 $\mu$ mの $\alpha$ 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径0.5 $\mu$ mの $\beta$ 型炭化珪素粉末40重量%とを混合し、得られた混合物100重量部に、  
10 ポリオキシエチレンモノブチルエーテルからなる潤滑剤（日本油脂社製、商品名：ユニループ）を2重量部、ジエチレングリコールモノー2-エチルヘキシルエーテルからなる溶剤（協和発酵社製、商品名：OX-20）を8重量部、リン酸エステル系化合物からなる分散剤（第一工業製薬社製、商品名：プライサーフ）を1.1重量部、メタクリル酸 $n$ -ブチルをOX-20で溶解したバインダー（東栄化成社製、商品名：バインダーD）を4重量部、及び、アクリル粒子を0.15重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製した。  
15

この充填材ペーストを図4に示した封口装置100の充填材吐出槽110に充填し、上記工程で作製したセラミック乾燥体を所定の位置に移動、固定し、充填材吐出槽110を移動させることにより、マスク111をセラミック乾燥体の端面に当接させた。このとき、マスク111の開口部111aとセラミック乾燥体の貫通孔とは、ちょうど対向する位置関係となっている。  
20

続いて、モノポンプを用いて充填材吐出槽110に所定の圧力を印加することにより、充填材ペーストをマスク111の開口部111aより吐出させ、セラミック乾燥体の貫通孔の端部に進入させる封口処理を行った。

そして、上記封口処理を行ったセラミック乾燥体を、再びマイクロ波乾燥機を用いて乾燥させた後、400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下2200℃、  
25 4時間で焼成を行うことにより、図2に示したような、その大きさが33mm×33mm×300mmで、貫通孔の数が31個/cm<sup>2</sup>、隔壁の厚さが0.3mmの炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 19.6 重量%、平均粒径 0.6  $\mu$ m の炭化珪素粒子 67.8 重量%、シリカゾル 10.1 重量% 及びカルボキシメチルセルロース 2.5 重量% を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、図 5 を用いて説明した方法により多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図 2 に示したような直径が 165 mm で円柱形状のセラミックブロックを作製した。

次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1~100 mm）23.3 重量%、無機粒子として平均粒径 0.3  $\mu$ m の炭化珪素粉末 30.2 重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の SiO<sub>2</sub> の含有率：30 重量%）7 重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース 0.5 重量% 及び水 39 重量% を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ 1.0 mm のシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を 120℃ で乾燥して、図 1 に示したような円柱形状のハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造したハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は 10  $\mu$ m、気孔率は 20% であり、上記充填材の気孔率は 3% であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の 0.15 倍であった。

#### (実施例 2)

平均粒径 10  $\mu$ m の  $\alpha$  型炭化珪素粉末 60 重量% と、平均粒径 0.5  $\mu$ m の  $\beta$  型炭化珪素粉末 40 重量% とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に、ユニリーブを 2 重量部、OX-20 を 8 重量部、プライサーフを 1.1 重量部、バインダー D を 4 重量部、及び、アクリル粒子を 0.2 重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造した実施例 2 に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は 10  $\mu$ m、気孔率は 20% であり、充填材の気孔率

は5%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の0.25倍であった。

(実施例3)

平均粒径10 $\mu$ mの $\alpha$ 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径0.5 $\mu$ mの $\beta$ 型炭化珪素粉末40重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に、ユニループを4重量部、OX-20を11重量部、プライサーフを2重量部、バインダーDを5重量部、及び、アクリル粒子を10重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

10    このようにして製造した実施例3に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は10 $\mu$ m、気孔率は20%であり、充填材の気孔率は30%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の1.5倍であった。

(実施例4)

15    平均粒径10 $\mu$ mの $\alpha$ 型炭化珪素粉末70重量%と、平均粒径0.5 $\mu$ mの $\beta$ 型炭化珪素粉末30重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に、ユニループを10重量部、OX-20を15重量部、プライサーフを3重量部、バインダーDを8重量部、及び、アクリル粒子を25重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

20    このようにして製造した実施例3に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は10 $\mu$ m、気孔率は20%であり、充填材の気孔率は80%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の4.0倍であった。

25    (比較例1)

平均粒径10 $\mu$ mの $\alpha$ 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径0.5 $\mu$ mの $\beta$ 型炭化珪素粉末40重量%とを混合し、得られた組成物100重量部に、ユニループを2重量部、OX-20を8重量部、プライサーフを1.1重量部、バイン

ダーDを4重量部、及び、アクリル粒子を0.1重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

- このようにして製造した比較例1に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は10  $\mu$ m、気孔率は20%であり、充填材の気孔率は2%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の0.1倍であった。  
(比較例2)

- 平均粒径10  $\mu$ mの $\alpha$ 型炭化珪素粉末70重量%と、平均粒径0.5  $\mu$ mの $\beta$ 型炭化珪素粉末30重量%とを混合し、得られた組成物100重量部に、ユニローブを10重量部、OX-20を15重量部、プライサーフを3重量部、バインダーDを8重量部、及び、アクリル粒子を28重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

- このようにして製造した比較例2に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は10  $\mu$ m、気孔率は20%であり、充填材の気孔率は85%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の4.25倍であった。

#### (実施例5)

- 原料ペースト及び充填材ペーストを以下の通りとしたほかは、実施例1と同様にハニカムフィルタを製造した。

#### <原料ペーストの調製>

- 平均粒径10  $\mu$ mの $\alpha$ 型炭化珪素粉末70重量%と、平均粒径0.5  $\mu$ mの $\beta$ 型炭化珪素粉末30重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を13重量部、水を20重量部、及び、平均粒径10  $\mu$ mのアクリル粒子を70重量部加えて混練して原料ペーストを調製した。

#### <充填材ペーストの調製>

平均粒径10  $\mu$ mの $\alpha$ 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径0.5  $\mu$ mの $\beta$



型炭化珪素粉末 40 重量%とを混合し、得られた組成物 100 重量部に、ユニループを 2.2 重量部、OX-20 を 9 重量部、プライサーフを 2 重量部、バインダー D を 4 重量部、及び、アクリル粒子を 0.3 重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製した。

- 5      このような原料ペースト及び充填材ペーストを用いて製造した実施例 5 に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率は 50% であり、充填材の気孔率は 7.5% であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の 0.15 倍であった。

(実施例 6)

- 10      平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末 60 重量%と、平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  の  $\beta$  型炭化珪素粉末 40 重量%とを混合し、得られた組成物 100 重量部に、ユニループを 4 重量部、OX-20 を 11 重量部、プライサーフを 2 重量部、バインダー D を 5 重量部、及び、アクリル粒子を 5 重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例 5 と
- 15      同様にしてハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造した実施例 6 に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率は 50% であり、充填材の気孔率は 12% であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の 0.24 倍であった。

- 20      (実施例 7)

- 平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末 70 重量%と、平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  の  $\beta$  型炭化珪素粉末 30 重量%とを混合し、得られた組成物 100 重量部に、ユニループを 10 重量部、OX-20 を 15 重量部、プライサーフを 3 重量部、バインダー D を 8 重量部、及び、アクリル粒子を 23 重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例
- 25      5 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造した実施例 7 に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率は 50% であり、充填材の気孔率

は75%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の1.5倍であった。

(実施例8)

平均粒径10 $\mu$ mの $\alpha$ 型炭化珪素粉末70重量%と、平均粒径0.5 $\mu$ mの $\beta$ 型炭化珪素粉末30重量%とを混合し、得られた組成物100重量部に、ユニ  
5 ループを10重量部、OX-20を15重量部、プライサーフを3重量部、バインダーDを8重量部、及び、アクリル粒子を30重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例  
5と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

10 このようにして製造した実施例8に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は10 $\mu$ m、気孔率は50%であり、充填材の気孔率は90%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の1.8倍であった。

(比較例3)

15 平均粒径10 $\mu$ mの $\alpha$ 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径0.5 $\mu$ mの $\beta$ 型炭化珪素粉末40重量%とを混合し、得られた組成物100重量部に、ユニ  
ループを2重量部、OX-20を8重量部、プライサーフを1.1重量部、バイン  
ダーDを4重量部、及び、アクリル粒子を0.2重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施  
20 例5と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造した比較例3に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は10 $\mu$ m、気孔率は50%であり、充填材の気孔率は5%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の0.1倍であった。

(比較例4)

25 平均粒径10 $\mu$ mの $\alpha$ 型炭化珪素粉末70重量%と、平均粒径0.5 $\mu$ mの $\beta$ 型炭化珪素粉末30重量%とを混合し、得られた組成物100重量部に、ユニ  
ループを10重量部、OX-20を15重量部、プライサーフを3重量部、バイン  
ダーDを8.3重量部、及び、アクリル粒子を33重量部配合して均一に混合す

ることにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例 5 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造した比較例 4 に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率は  $50\%$  であり、充填材の気孔率は  $92\%$  であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の  $1.84$  倍であった。

(実施例 9)

原料ペースト及び充填材ペーストを以下の通りとしたほかは、実施例 1 と同様にハニカムフィルタを製造した。

10     <原料ペーストの調製>

平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末  $80$  重量%と、平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  の  $\beta$  型炭化珪素粉末  $20$  重量%とを湿式混合し、得られた混合物  $100$  重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を  $30$  重量部、水を  $35$  重量部、及び、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  のアクリル粒子を  $80$  重量部加えて混練して原料ペーストを調製した。

15     <充填材ペーストの調製>

平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末  $60$  重量%と、平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  の  $\beta$  型炭化珪素粉末  $40$  重量%とを混合し、得られた組成物  $100$  重量部に、ユニループを  $4$  重量部、OX-20 を  $11$  重量部、プライサーフを  $2$  重量部、バインダー D を  $5$  重量部、及び、アクリル粒子  $5$  重量部を配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製した。

このような原料ペースト及び充填材ペーストを用いて製造した実施例 9 に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率は  $80\%$  であり、充填材の気孔率は  $12\%$  であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の  $0.15$  倍であった。

25     (実施例 10)

平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末  $60$  重量%と、平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  の  $\beta$  型炭化珪素粉末  $40$  重量%とを混合し、得られた組成物  $100$  重量部に、ユニル

ープを4重量部、OX-20を11重量部、プライサーフを2重量部、バインダーDを5重量部、及び、アクリル粒子を7重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例9と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

- 5      このようにして製造した実施例10に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は $10\mu\text{m}$ 、気孔率は80%であり、充填材の気孔率は20%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の0.25倍であった。

(実施例11)

- 10      平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末70重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の $\beta$ 型炭化珪素粉末30重量%とを混合し、得られた組成物100重量部に、ユニループを10重量部、OX-20を15重量部、プライサーフを3重量部、バインダーDを8重量部、及び、アクリル粒子30重量部を配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例  
15      9と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造した実施例11に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は $10\mu\text{m}$ 、気孔率は80%であり、充填材の気孔率は90%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の1.125倍であった。

- 20      (比較例5)

- 平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の $\beta$ 型炭化珪素粉末40重量%とを混合し、得られた組成物100重量部に、ユニループを2.2重量部、OX-20を9重量部、プライサーフを2重量部、バインダーDを4重量部、及び、アクリル粒子を0.35重量部配合して均一に混合す  
25      ることにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例9と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造した比較例5に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は $10\mu\text{m}$ 、気孔率は80%であり、充填材の気孔率

は10%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の0.125倍であった。

(比較例6)

平均粒径10 $\mu$ mの $\alpha$ 型炭化珪素粉末70重量%と、平均粒径0.5 $\mu$ mの $\beta$ 型炭化珪素粉末30重量%とを混合し、得られた組成物100重量部に、ユニループを10重量部、OX-20を15重量部、プライサーフを3重量部、バインダーDを8.3重量部、及び、アクリル粒子を33重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例9と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

10      このようにして製造した比較例6に係るハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は10 $\mu$ m、気孔率は80%であり、充填材の気孔率は92%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の1.15倍であった。

15      このようにして製造した実施例1～11、及び、比較例1～6に係るハニカムフィルタの充填材の気孔率(%)、柱状体の気孔率(%)、及び、上記充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の何倍であるかを下記表1にまとめる。

また、実施例1～11、及び、比較例1～6に係るハニカムフィルタを焼成した後の充填材と隔壁との間に隙間が形成されているか否か、及び、充填材や該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生していないか否かを確認し、上記隙間やクラックの発生していなかったハニカムフィルタについて、耐久性試験として、各実施例、及び、比較例に係るハニカムフィルタをエンジンの排気通路に配設した図6に示したような排気ガス浄化装置に設置し、上記エンジンを回転数3000 $\text{min}^{-1}$ 、トルク50Nmで10時間運転して排気ガスの浄化を行った。

25      そして、上記耐久性試験を行った後、各ハニカムフィルタを取り出し、目視によりクラックの有無等を確認した。さらに、上記耐久試験後に、クラックが発生していなかったハニカムフィルタについて、上記耐久試験を300回繰り返すヒートサイクル試験を行い、各ハニカムフィルタを取り出し、目視によりクラックの

有無等を確認した。

結果を下記表 1 に示す。

表 1

5		気孔率(%)		倍率(注1)	クラック等の有無		
		柱状体	充填材		焼成後	耐久試験後	ヒートサイクル試験後
10	実施例1	20	3	0.15	無	無	有
	実施例2	20	5	0.25	無	無	無
	実施例3	20	30	1.5	無	無	無
	実施例4	20	80	4.0	無	無	有
	実施例5	50	7.5	0.15	無	無	有
	実施例6	50	12	0.24	無	無	無
	実施例7	50	75	1.5	無	無	無
	実施例8	50	90	1.8	無	無	有
	実施例9	80	12	0.15	無	無	有
	実施例10	80	20	0.25	無	無	無
15	実施例11	80	90	1.125	無	無	無
	比較例1	20	2	0.1	無	有	—
	比較例2	20	85	4.25	有	—	—
	比較例3	50	5	0.1	無	有	—
	比較例4	50	92	1.84	有	—	—
	比較例5	80	10	0.125	無	有	—
	比較例6	80	92	1.15	有	—	—

注1)倍率:柱状体の気孔率に対する充填材の気孔率の倍率

20 表 1 に示した通り、実施例 2、3、6、7、10 及び 11 に係るハニカムフィルタでは、焼成後、耐久試験後及びヒートサイクル試験後のいずれにおいても充填材と隔壁との間に隙間は観察されず、また、上記充填材や、該充填材に接触する部分の隔壁にクラックは観察されなかった。また、実施例 1、4、5、8 及び

25 9 に係るハニカムフィルタでは、焼成後及び耐久試験後では、充填材と隔壁との間に隙間は観察されず、また、上記充填材や、該充填材に接触する部分の隔壁にクラックは観察されなかったが、ヒートサイクル試験後にクラックが観察された。

一方、比較例 1、3、5 に係るハニカムフィルタでは、焼成後の充填材と隔壁との間に隙間やクラック等は観察されなかったが、耐久試験後の充填材や、該充

充填材に接触する隔壁にクラックが観察された。また、比較例 2 に係るハニカムフィルタでは、焼成後の充填材と隔壁との間に隙間が観察され、比較例 4、6 に係るハニカムフィルタでは、焼成後の充填材にクラックが観察された。

実施例 1 ～ 11 に係るハニカムフィルタの評価試験の結果より、柱状体の気孔率  
5 率が 20 ～ 80 % であり、充填材の気孔率が 90 % 以下であり、かつ、柱状体の気孔率の 0.15 ～ 4.0 倍であるハニカムフィルタは、焼成後や加熱時に、充填材と隔壁との間に隙間が形成されたり、充填材や、該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生したりすることがないが、実施例 1、4、5、8 及び 9 に  
10 係るハニカムフィルタの評価試験の結果より、充填材の気孔率が柱状体の気孔率の 0.25 倍未満であるか、又は、1.5 倍を超えるものであると、長期間繰り返し使用すると、充填材や、該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生することがある。

また、比較例 1、3 及び 5 に係るハニカムフィルタの結果より、充填材の気孔率  
15 率が柱状体の気孔率の 0.15 倍未満であると、例えば、焼成後の充填材や該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生していなくても、柱状体の熱膨張率と、充填材の熱膨張率との差が大きくなり、高温の排気ガスにより柱状体及び充填材が加熱されると、両者の間に熱応力が蓄積され、充填材や該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生してしまう。

また、比較例 2 に係るハニカムフィルタの結果より、充填材の気孔率が柱状体  
20 の気孔率の 4.0 倍を超えると、焼成後の充填材と該充填材に接触する部分の隔壁との間に隙間が発生してしまう。

さらに、比較例 4、6 に係るハニカムフィルタの結果より、充填材の気孔率が  
25 90 % を超えるものであると、例えば、上記充填材の気孔率が柱状体の気孔率の 0.15 ～ 4.0 倍であったとしても、充填材の強度が低下し、焼成時に充填材や該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生してしまう。

このような比較例 1 ～ 6 に係るハニカムフィルタは、いずれも、フィルタとして十分に機能することができないものであった。

## (実施例 1 2)

(1) 実施例 1 と同様にして、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率が 20% であり、上記充填材の気孔率が 3% であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の 0.15 倍であるハニカムフィルタを製造した。

- 5 (2)  $5\ \mu\text{m}$  以下に粉砕した  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末を 1, 3-ブタンジオール中に投入し、 $60^\circ\text{C}$  で 5 時間攪拌することによりアルミナを 3 重量%含有するスラリー状の 1, 3-ブタンジオール溶液を調製した。この 1, 3-ブタンジオール溶液中に上記ハニカムフィルタを浸漬した後、 $150^\circ\text{C}$  で 2 時間、 $400^\circ\text{C}$  で 2 時間、 $700^\circ\text{C}$  で 8 時間加熱して、ハニカムフィルタ（充填材を除いた柱状体、  
10 及び、充填材）の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を  $1\ \text{g/L}$  の割合で形成した。

- 白金濃度 4.53 重量%のジニトロジアンミン白金硝酸 ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ ) を蒸留水で希釈し、吸水量  $28.0\ \text{g/L}$  の上記ハニカムフィルタに Pt が  $2\ \text{g/L}$  となるように浸漬した後、 $110^\circ\text{C}$  で 2 時間、窒素  
15 雰囲気中、 $500^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱して、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率は 20% であり、上記充填材の気孔率は 3% であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の 0.15 倍であった。

## 20 (実施例 1 3)

(1) 実施例 2 と同様にして、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率が 20% であり、上記充填材の気孔率が 5% であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の 0.25 倍であるハニカムフィルタを製造した。

- (2) 実施例 1 2 と同様にして、ハニカムフィルタ（充填材を除いた柱状体、  
25 及び、充填材）の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を  $1\ \text{g/L}$  の割合で形成し、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率は 20% であり、上記充填材の気孔率は 5%



であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の0.25倍であった。

(実施例14)

(1) 平均粒径10  $\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径0.5  $\mu\text{m}$ の $\beta$ 型炭化珪素粉末40重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に、ユニループを2重量部、OX-20を8.5重量部、プライサーフを1.3重量部、バインダーDを4重量部、及び、アクリル粒子を0.25重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造したハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は10  $\mu\text{m}$ 、気孔率は20%であり、充填材の気孔率は6%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の0.30倍であった。

(2) 実施例12と同様にして、ハニカムフィルタ（充填材を除いた柱状体、及び、充填材）の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を1 g/Lの割合で形成し、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は10  $\mu\text{m}$ 、気孔率は20%であり、上記充填材の気孔率は6%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の0.30倍であった。

(実施例15)

(1) 実施例3と同様にして、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が10  $\mu\text{m}$ 、気孔率が20%であり、上記充填材の気孔率が30%であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の1.50倍であるハニカムフィルタを製造した。

(2) 5  $\mu\text{m}$ 以下に粉碎した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を1, 3-ブタンジオール中に投入し、60℃で5時間攪拌することによりアルミナを3重量%含有するスラリー状の1, 3-ブタンジオール溶液を調製し、この1, 3-ブタンジオール溶液中に上記ハニカムフィルタを浸漬した。同様に、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を1, 3-ブタンジオール中に投入し、60℃で5時間攪拌することによりアルミナを20重量%含有するスラリー状の1, 3-ブタンジオール溶液を調製し、この1, 3-ブタンジオール溶液をハニカムフィルタの充填材部分に注入した。次いで、

150℃で2時間、400℃で2時間、700℃で8時間加熱することにより、ハニカムフィルタの充填材を除いた柱状体の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を1g/Lの割合で、ハニカムフィルタの充填材の表面にアルミナ層を20g/Lの割合で形成した。

- 5 白金濃度4.53重量%のジニトロジアンミン白金硝酸 ( $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]HNO_3$ ) を蒸留水で希釈し、吸水量28.0g/Lの上記多孔質セラミック部材にPtが2g/Lとなるように浸漬した後、110℃で2時間、窒素雰囲気中、500℃で1時間加熱して、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

- 10 表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は10μm、気孔率は20%であり、上記充填材の気孔率は24%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の1.20倍であった。

(実施例16)

- (1) 実施例3と同様にして、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が10μm、  
15 気孔率が20%であり、上記充填材の気孔率が30%であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の1.50倍であるハニカムフィルタを製造した。

(2) 実施例12と同様にして、ハニカムフィルタ(充填材を除いた柱状体、及び、充填材)の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を1g/Lの割合で形成し、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

- 20 表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は10μm、気孔率は20%であり、上記充填材の気孔率は30%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の1.50倍であった。

(実施例17)

- (1) 実施例4と同様にして、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が10μm、  
25 気孔率が20%であり、上記充填材の気孔率が80%であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の4.00倍であるハニカムフィルタを製造した。

(2) 実施例12と同様にして、ハニカムフィルタ(充填材を除いた柱状体、及び、充填材)の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を1g/Lの割合で形成し、

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率は $20\%$ であり、上記充填材の気孔率は $80\%$ であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の $4.00$ 倍であった。

5 (実施例 18)

(1) 実施例 5 と同様にして、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率が $50\%$ であり、上記充填材の気孔率が $7.5\%$ であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の $0.15$ 倍であるハニカムフィルタを製造した。

10 (2) 実施例 12 と同様にして、ハニカムフィルタ（充填材を除いた柱状体、及び、充填材）の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を $1\text{ g/L}$ の割合で形成し、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率は $50\%$ であり、上記充填材の気孔率は $7.5\%$ であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の $0.15$ 倍であった。

15 (実施例 19)

(1) 実施例 6 と同様にして、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率が $50\%$ であり、上記充填材の気孔率が $12\%$ であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の $0.24$ 倍であるハニカムフィルタを製造した。

20 (2) 実施例 12 と同様にして、ハニカムフィルタ（充填材を除いた柱状体、及び、充填材）の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を $1\text{ g/L}$ の割合で形成し、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率は $50\%$ であり、上記充填材の気孔率は $12\%$ であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の $0.24$ 倍であった。

25 (実施例 20)

(1) 平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末 $60$ 重量%と、平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の $\beta$ 型炭化珪素粉末 $40$ 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 $100$ 重量部に、ユニループを $4$ 重量部、OX-20を $11$ 重量部、プライサーフを $2$ 重量部、

バインダーDを5重量部、及び、アクリル粒子を10重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例5と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

- 5 このようにして製造したハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は $10\mu\text{m}$ 、気孔率は50%であり、充填材の気孔率は30%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の0.60倍であった。

- (2) 実施例15と同様にして、ハニカムフィルタの充填材を除いた柱状体の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を $1\text{g/L}$ の割合で、ハニカムフィルタの充填材の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を $20\text{g/L}$ の割合で形成し、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は $10\mu\text{m}$ 、気孔率は50%であり、上記充填材の気孔率は15%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の0.30倍であった。

(実施例21)

- 15 (1) 実施例7と同様にして、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が $10\mu\text{m}$ 、気孔率が50%であり、上記充填材の気孔率が75%であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の1.50倍であるハニカムフィルタを製造した。

- (2)  $5\mu\text{m}$ 以下に粉碎した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を1, 3-ブタンジオール中に投入し、 $60^\circ\text{C}$ で5時間攪拌することによりアルミナを3重量%含有するスラリー状の1, 3-ブタンジオール溶液を調製し、この1, 3-ブタンジオール溶液中に上記ハニカムフィルタを浸漬した。同様に、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を1, 3-ブタンジオール中に投入し、 $60^\circ\text{C}$ で5時間攪拌することによりアルミナを40重量%含有するスラリー状の1, 3-ブタンジオール溶液を調製し、この1, 3-ブタンジオール溶液をハニカムフィルタの充填材部分に注入した。次いで、  
20  
25  $150^\circ\text{C}$ で2時間、 $400^\circ\text{C}$ で2時間、 $700^\circ\text{C}$ で8時間加熱することにより、ハニカムフィルタの充填材を除いた柱状体の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を $1\text{g/L}$ の割合で、ハニカムフィルタの充填材の表面にアルミナ層を $60\text{g/L}$ の割合で形成した。

- 白金濃度 4.53 重量%のジニトロジアンミン白金硝酸 ( $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]HNO_3$ ) を蒸留水で希釈し、吸水量 28.0 g/L の上記多孔質セラミック部材に Pt が 2 g/L となるように浸漬した後、110℃で2時間、窒素雰囲気中、500℃で1時間加熱して、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は 10  $\mu m$ 、気孔率は 50%であり、上記充填材の気孔率は 60%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の 1.20 倍であった。

(実施例 22)

- 10 (1) 実施例 7 と同様にして、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が 10  $\mu m$ 、気孔率が 50%であり、上記充填材の気孔率が 75%であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の 1.50 倍であるハニカムフィルタを製造した。

- (2) 実施例 12 と同様にして、ハニカムフィルタ（充填材を除いた柱状体、及び、充填材）の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を 1 g/L の割合で形成し、  
15 表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は 10  $\mu m$ 、気孔率は 50%であり、上記充填材の気孔率は 75%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の 1.50 倍であった。

(実施例 23)

- 20 (1) 実施例 8 と同様にして、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が 10  $\mu m$ 、気孔率が 50%であり、上記充填材の気孔率が 90%であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の 1.80 倍であるハニカムフィルタを製造した。

- (2) 実施例 12 と同様にして、ハニカムフィルタ（充填材を除いた柱状体、及び、充填材）の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を 1 g/L の割合で形成し、  
25 表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は 10  $\mu m$ 、気孔率は 50%であり、上記充填材の気孔率は 90%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の 1.80 倍であった。

## (実施例 2 4)

(1) 実施例 9 と同様に、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率が 80% であり、上記充填材の気孔率が 12% であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の 0.15 倍であるハニカムフィルタを製造した。

- 5      (2) 実施例 12 と同様に、ハニカムフィルタ（充填材を除いた柱状体、及び、充填材）の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を  $1\ \text{g/L}$  の割合で形成し、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面上に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率は 80% であり、上記充填材の気孔率は 12% であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の 0.15 倍であった。

## (実施例 2 5)

(1) 実施例 10 と同様に、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率が 80% であり、上記充填材の気孔率が 20% であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の 0.25 倍であるハニカムフィルタを製造した。

- 15      (2) 実施例 12 と同様に、ハニカムフィルタ（充填材を除いた柱状体、及び、充填材）の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を  $1\ \text{g/L}$  の割合で形成し、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面上に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は  $10\ \mu\text{m}$ 、気孔率は 80% であり、上記充填材の気孔率は 20% であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の 0.25 倍であった。

## (実施例 2 6)

- (1) 平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末 60 重量%と、平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  の  $\beta$  型炭化珪素粉末 40 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に、ユニループを 4 重量部、OX-20 を 11 重量部、プライサーフを 2 重量部、  
25      バインダー D を 5 重量部、及び、アクリル粒子を 10 重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例 9 と同様にハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造したハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の

平均気孔径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率は $80\%$ であり、充填材の気孔率は $30\%$ であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の $0.38$ 倍であった。

- (2)  $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を $1,3$ -ブタンジオール中に投入し、 $60^\circ\text{C}$ で $5$ 時間攪拌することによりアルミナを $3$ 重量%含有するスラリー状の $1,3$ -ブタンジオール溶液を調製し、この $1,3$ -ブタンジオール溶液中に上記ハニカムフィルタを浸漬した。同様に、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を $1,3$ -ブタンジオール中に投入し、 $60^\circ\text{C}$ で $5$ 時間攪拌することによりアルミナを $10$ 重量%含有するスラリー状の $1,3$ -ブタンジオール溶液を調製し、この $1,3$ -ブタンジオール溶液をハニカムフィルタの充填材部分に注入した。次いで、  
10  $150^\circ\text{C}$ で $2$ 時間、 $400^\circ\text{C}$ で $2$ 時間、 $700^\circ\text{C}$ で $8$ 時間加熱することにより、ハニカムフィルタの充填材を除いた柱状体の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を $1\text{ g/L}$ の割合で、ハニカムフィルタの充填材の表面にアルミナ層を $15\text{ g/L}$ の割合で形成した。

- 白金濃度 $4.53$ 重量%のジニトロジアンミン白金硝酸 ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ ) を蒸留水で希釈し、吸水量 $28.0\text{ g/L}$ の上記多孔質セラミック部材に $\text{Pt}$ が $2\text{ g/L}$ となるように浸漬した後、 $110^\circ\text{C}$ で $2$ 時間、窒素雰囲気中、 $500^\circ\text{C}$ で $1$ 時間加熱して、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

- 表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率は $80\%$ であり、上記充填材の気孔率は $24\%$ であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の $0.30$ 倍であった。

(実施例 27)

- (1) 平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末 $70$ 重量%と、平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の $\beta$ 型炭化珪素粉末 $30$ 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 $100$ 重量部に、ユニループを $10$ 重量部、 $\text{OX-20}$ を $15$ 重量部、プライサーフを $3$ 重量部、  
25 バインダーDを $8$ 重量部、及び、アクリル粒子を $23$ 重量部配合して均一に混合することにより充填材ペーストを調製し、この充填材ペーストを用いたほかは、実施例 9 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

このようにして製造したハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は $10\mu\text{m}$ 、気孔率は80%であり、充填材の気孔率は75%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の0.94倍であった。

- 5 (2) 実施例12と同様にして、ハニカムフィルタ（充填材を除いた柱状体、及び、充填材）の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を $1\text{g/L}$ の割合で形成し、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は $10\mu\text{m}$ 、気孔率は80%であり、上記充填材の気孔率は75%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の0.94倍であった。

10 (実施例28)

(1) 実施例11と同様にして、充填材を除いた柱状体の平均気孔径が $10\mu\text{m}$ 、気孔率が80%であり、上記充填材の気孔率が90%であり、この充填材の気孔率が上記柱状体の気孔率の1.13倍であるハニカムフィルタを製造した。

- 15 (2) 実施例12と同様にして、ハニカムフィルタ（充填材を除いた柱状体、及び、充填材）の表面に触媒担持膜となるアルミナ層を $1\text{g/L}$ の割合で形成し、表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタを製造した。

表面に白金触媒を担持させたハニカムフィルタにおいて、充填材を除いた柱状体の平均気孔径は $10\mu\text{m}$ 、気孔率は80%であり、上記充填材の気孔率は90%であり、この充填材の気孔率は、上記柱状体の気孔率の1.13倍であった。

20

- このようにして製造した実施例12～28に係るハニカムフィルタに関して、アルミナ付与前の柱状体及び充填材の気孔率(%)、アルミナ付与前の柱状体の気孔率に対する充填材の気孔率の倍率、柱状体及び充填材のアルミナ付与量( $\text{g/L}$ )、アルミナ付与後の柱状体及び充填材の気孔率(%)、アルミナ付与後の柱状体の気孔率に対する充填材の気孔率の倍率を下記表2にまとめる。
- 25

また、実施例12～28に係るハニカムフィルタを焼成した後に充填材と隔壁との間に隙間が形成されていたか否か、及び、充填材や該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生していたか否かを確認した。



更に、焼成後に上記隙間やクラックの発生していなかったハニカムフィルタについては、耐久性試験として、エンジンの排気通路に配設した図6に示したような排気ガス浄化装置に設置し、上記エンジンを回転数  $3000\text{ min}^{-1}$ 、トルク  $50\text{ Nm}$  で10時間運転して排気ガスの浄化を行った。そして、上記耐久性試験を行った後、各ハニカムフィルタを取り出し、目視によりクラックの有無等を確認した。

上記耐久試験後にクラックが発生しなかったハニカムフィルタについては、上記耐久試験を繰り返し行うヒートサイクル試験を行い、上記耐久試験を100回繰り返した後、及び、上記耐久試験を300回繰り返した後それぞれ各ハニカムフィルタを取り出し、目視によりクラックの有無等を確認した。

結果を下記表2に示す。下記表2には、参照用として比較例1～6の結果も併せて示した。

表 2

	アルミナ付与前の 気孔率(%)		アルミナ付与後の 倍率(注1)		アルミナ付与量 (g/L)		アルミナ付与後の 気孔率(%)		アルミナ付与後の 倍率(注1)		クラック等の有無			
	柱状体	充填材	柱状体	充填材	柱状体	充填材	柱状体	充填材	柱状体	充填材	焼成後	耐久試験後	ヒートサイクル試験	
													100 回	300 回
実施例12	20	3		0.15	1	1	20	3		0.15	無	無	有	有
実施例13	20	5		0.25	1	1	20	5		0.25	無	無	無	有
実施例14	20	6		0.30	1	1	20	6		0.30	無	無	無	無
実施例15	20	30		1.50	1	20	20	24		1.20	無	無	無	無
実施例16	20	30		1.50	1	1	20	30		1.50	無	無	無	有
実施例17	20	80		4.00	1	1	20	80		4.00	無	無	有	有
比較例1	20	2		0.10	—	—	—	—		—	無	有	—	—
比較例2	20	85		4.25	—	—	—	—		—	有	—	—	—
実施例18	50	7.5		0.15	1	1	50	7.5		0.15	無	無	有	有
実施例19	50	12		0.24	1	1	50	12		0.24	無	無	無	有
実施例20	50	30		0.60	1	20	50	15		0.30	無	無	無	無
実施例21	50	75		1.50	1	60	50	60		1.20	無	無	無	無
実施例22	50	75		1.50	1	1	50	75		1.50	無	無	無	有
実施例23	50	90		1.80	1	1	50	90		1.80	無	無	有	有
比較例3	50	5		0.10	—	—	—	—		—	無	有	—	—
比較例4	50	92		1.84	—	—	—	—		—	有	—	—	—
実施例24	80	12		0.15	1	1	80	12		0.15	無	無	有	有
実施例25	80	20		0.25	1	1	80	20		0.25	無	無	無	有
実施例26	80	30		0.38	1	15	80	24		0.30	無	無	無	無
実施例27	80	75		0.94	1	1	80	75		0.94	無	無	無	無
実施例28	80	90		1.13	1	1	80	90		1.13	無	無	無	無
比較例5	80	10		0.13	—	—	—	—		—	無	有	—	—
比較例6	80	92		1.15	—	—	—	—		—	有	—	—	—

注1) 倍率: 柱状体の気孔率に対する充填材の気孔率の倍率

表2に示した通り、実施例14、15、20、21及び26～28に係るハニカムフィルタでは、焼成後、耐久試験後及びヒートサイクル試験後のいずれにおいても、充填材と隔壁との間に隙間は観察されず、また、上記充填材や、該充填材に接触する部分の隔壁にクラックは観察されなかった。また、実施例13、16、19、22及び25に係るハニカムフィルタでは、焼成後、耐久試験後、及び、ヒートサイクル試験の耐久試験100回繰り返し後では、充填材と隔壁との間に隙間は観察されず、また、上記充填材や、該充填材に接触する部分の隔壁にクラックは観察されなかったが、ヒートサイクル試験の耐久試験300回繰り返し後にクラックが観察された。更に、実施例12、17、18、23及び24に係るハニカムフィルタでは、焼成後、及び、耐久試験後では、充填材と隔壁との間に隙間は観察されず、また、上記充填材や、該充填材に接触する部分の隔壁にクラックは観察されなかったが、ヒートサイクル試験の耐久試験100回繰り返し後にクラックが観察された。

実施例12～28に係るハニカムフィルタの評価試験の結果より、柱状体の気孔率が20～80%であり、充填材の気孔率が90%以下であり、かつ、柱状体の気孔率の0.15～4.0倍であるハニカムフィルタは、触媒担持膜としてアルミナ層が表面に形成されていても、焼成後や加熱時に、充填材と隔壁との間に隙間が形成されたり、充填材や、該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生したりすることがないが、実施例12、13、16～19及び22～25に係るハニカムフィルタの評価試験の結果より、充填材の気孔率が柱状体の気孔率の0.25倍未満であるか、又は、1.5倍を超えるものであると、長期間繰り返し使用すると、充填材や、該充填材に接触する部分の隔壁にクラックが発生することがある。

## 25 産業上の利用可能性

本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、上述の通りであるので、製造時や使用時に、充填材と隔壁との間に隙間が形成されたり、上記充填材や該充填材に接触する部分の壁部にクラックが発生したりすることがなく、耐久性に優れた

ものとなる。

## 請求の範囲

1. 多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された、多孔質セラミックからなる柱状体の一方の端部では、前記貫通孔のうち、所定の貫通孔が充填材により
- 5 充填され、一方、前記柱状体の他方の端部で、前記一方の端部で前記充填材により充填されていない貫通孔が充填材により充填され、前記壁部の一部又は全部が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

前記柱状体の気孔率は、20～80%であり、前記充填材の気孔率は、90%  
10 以下であり、かつ、前記柱状体の気孔率の0.15～4.0倍であることを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

2. 充填材の気孔率は、柱状体の気孔率の0.25～1.5倍である請求の範囲第1項記載の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

15

3. 触媒が付与されている請求の範囲第1又は2項に記載の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

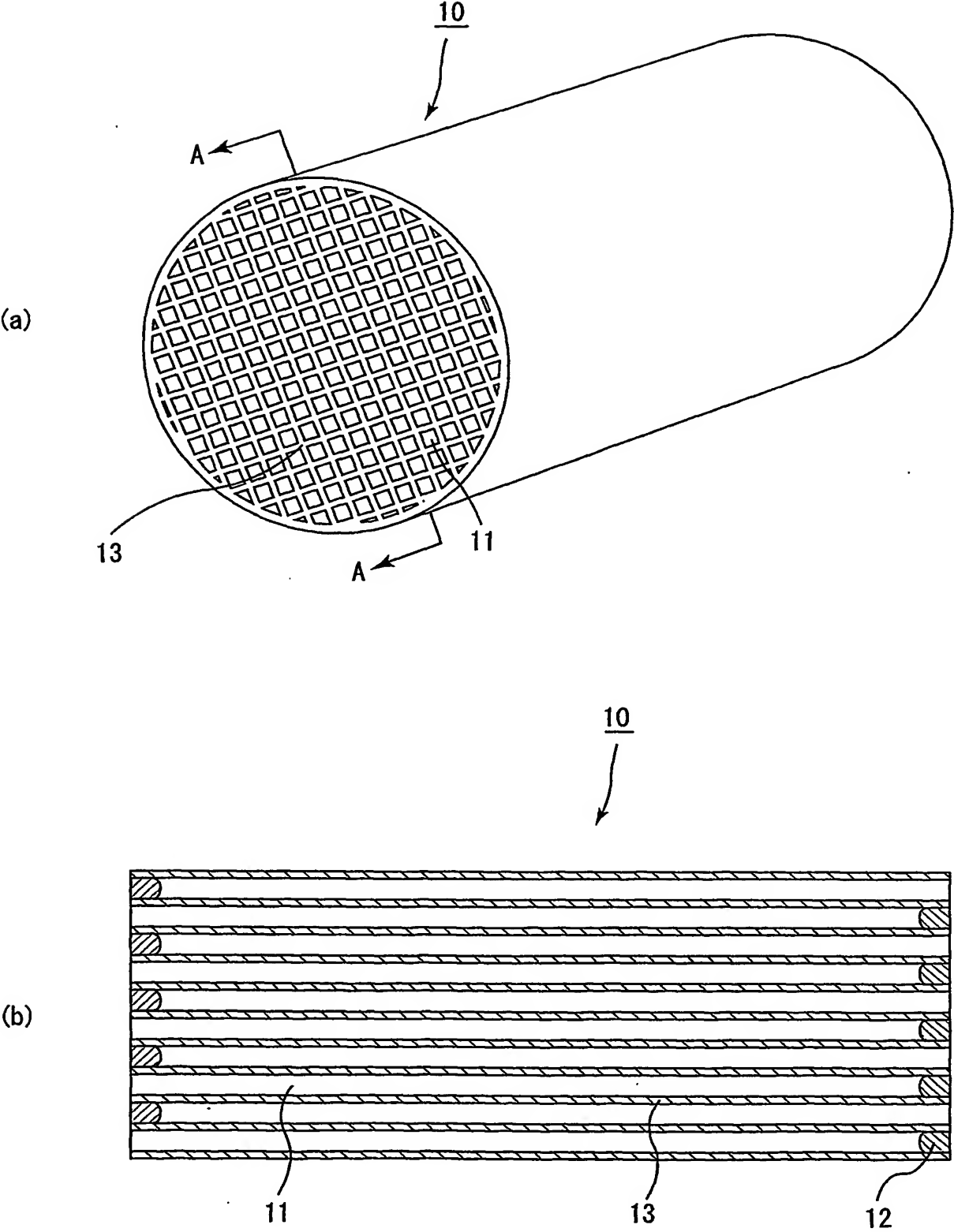
4. 表面に触媒担持膜を有する請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の排気ガス  
20 浄化用ハニカムフィルタ。

5. 捕集して堆積した微粒子を除去する方法として、気流により逆洗浄を行う方法が用いられる請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

25

6. 排気ガスを加熱して、捕集して堆積した微粒子を除去する方法が用いられる請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

図1



2/7

図2

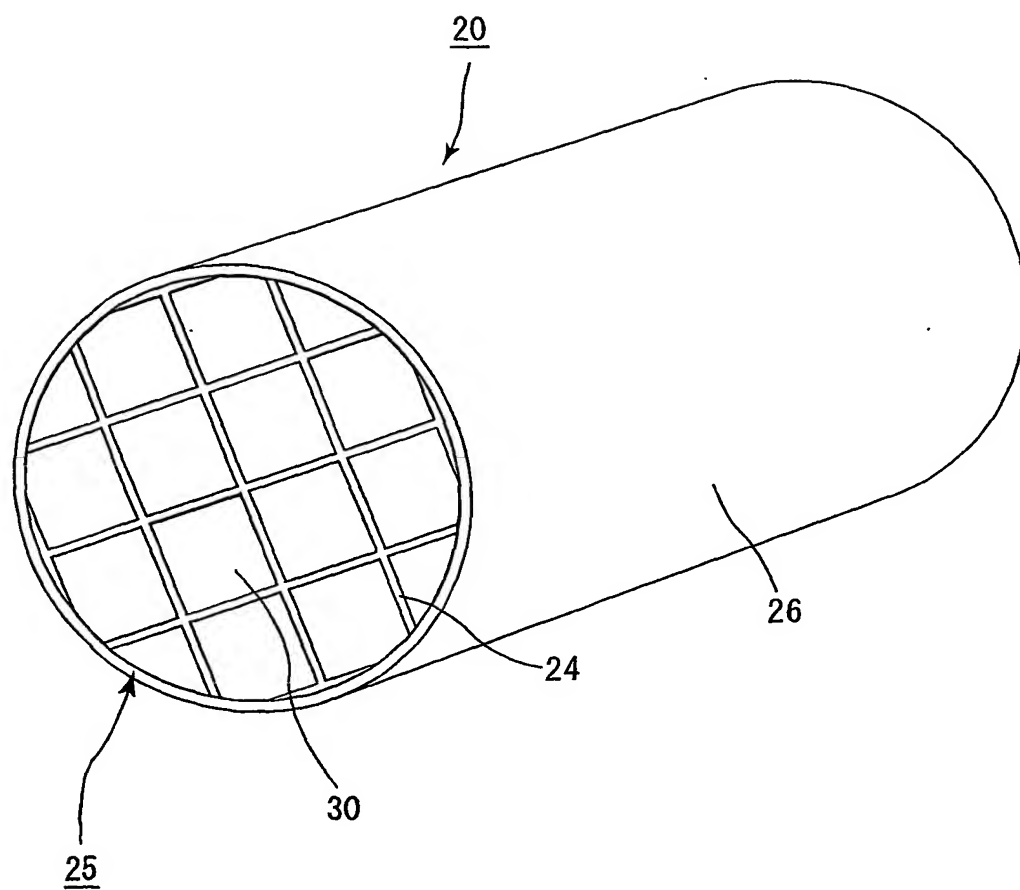


図3

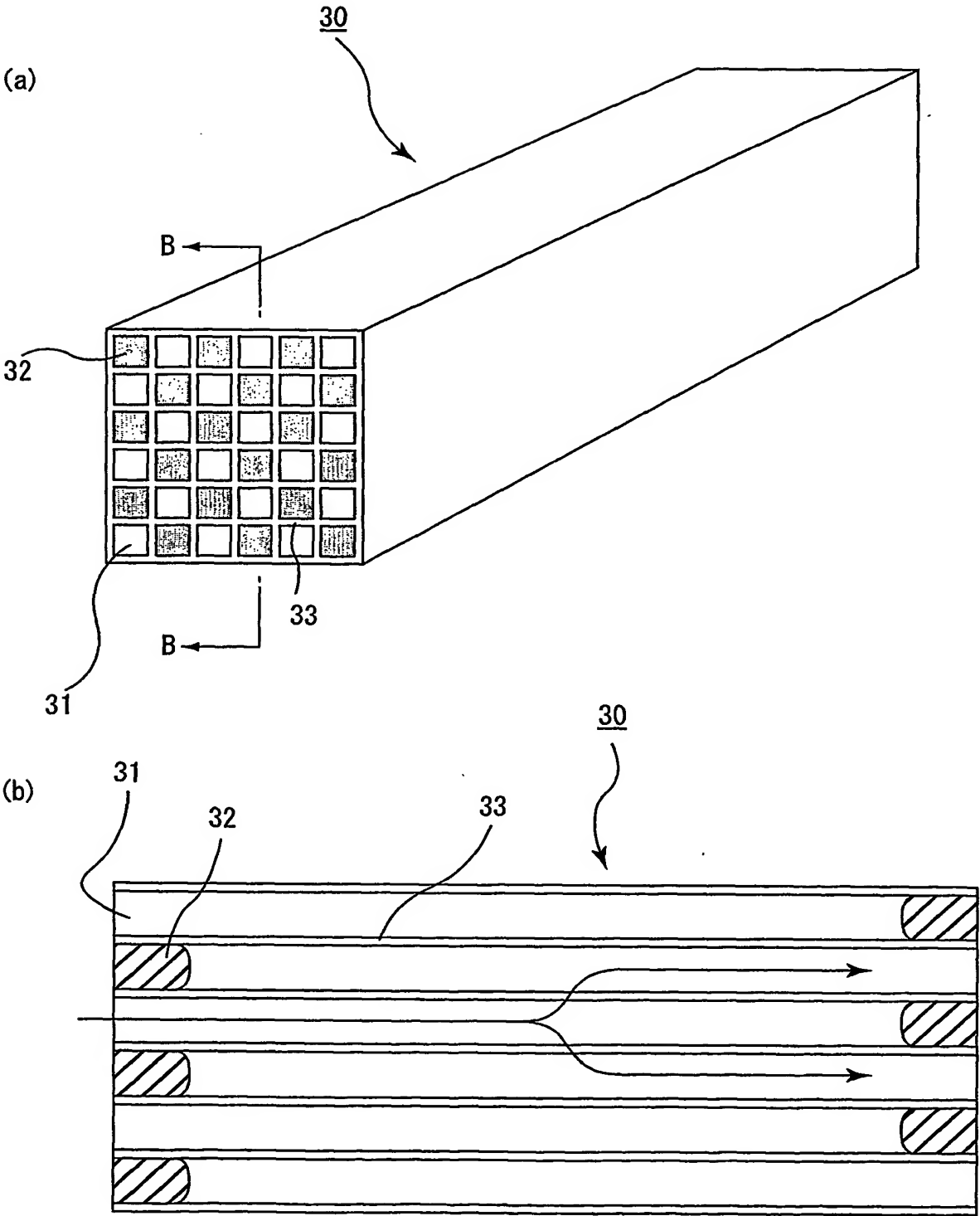




図4

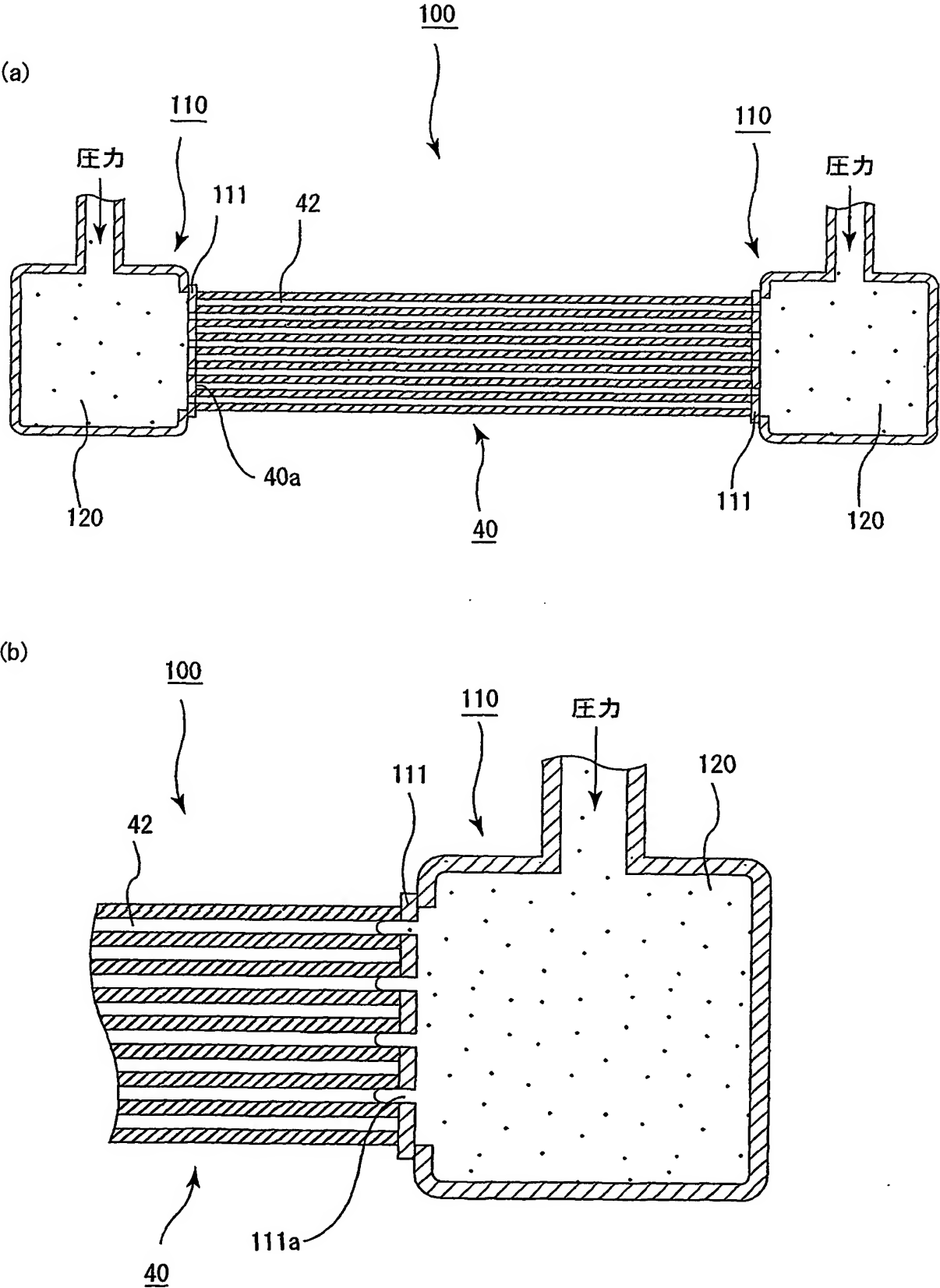


図5

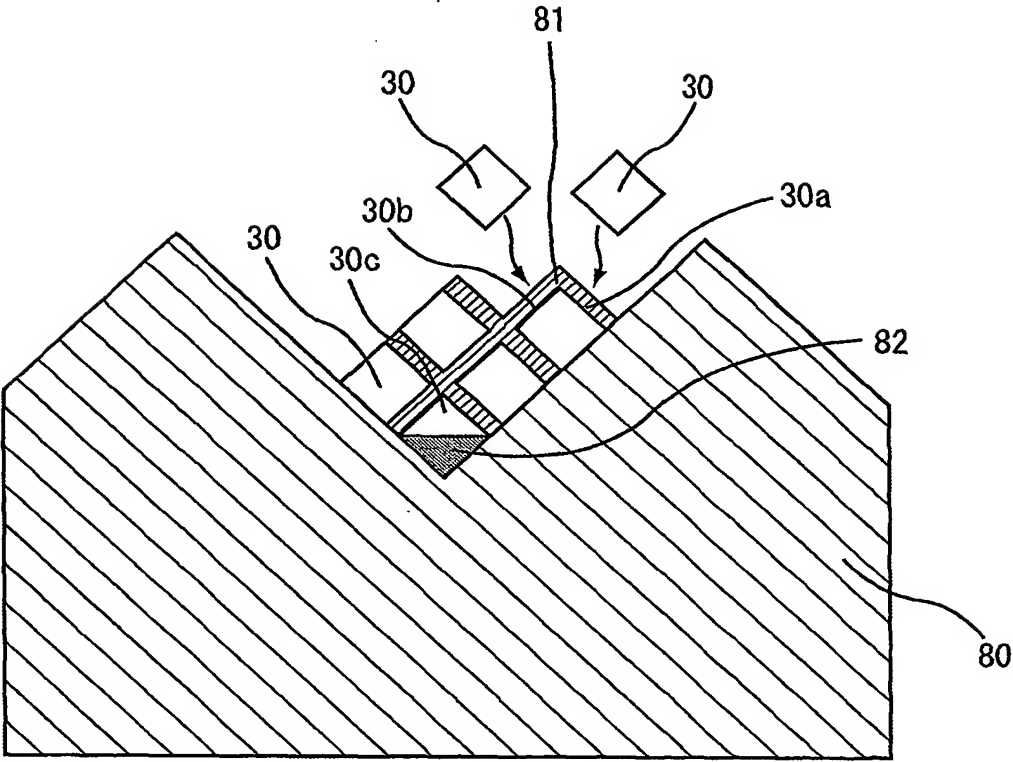


図6

6/7

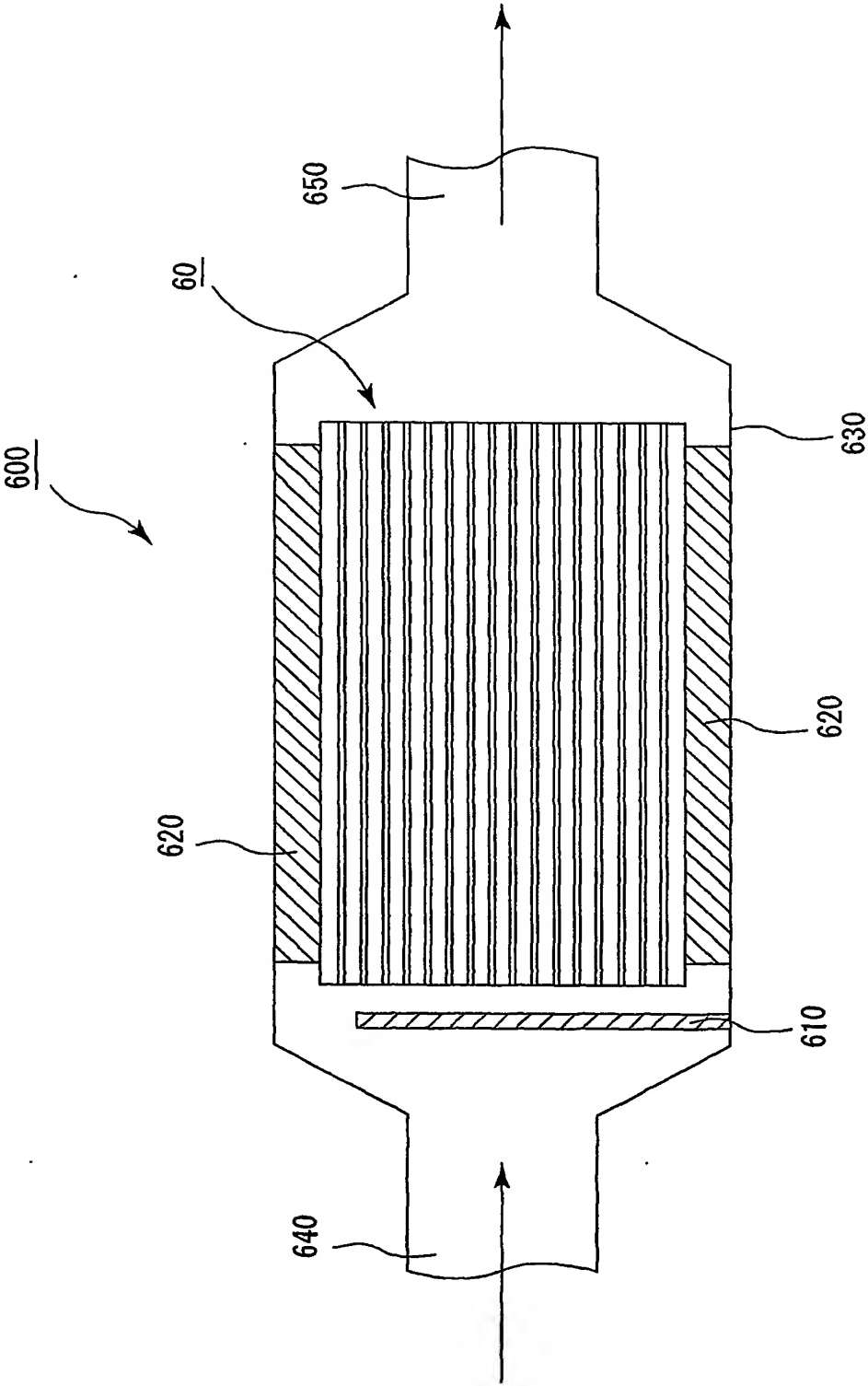
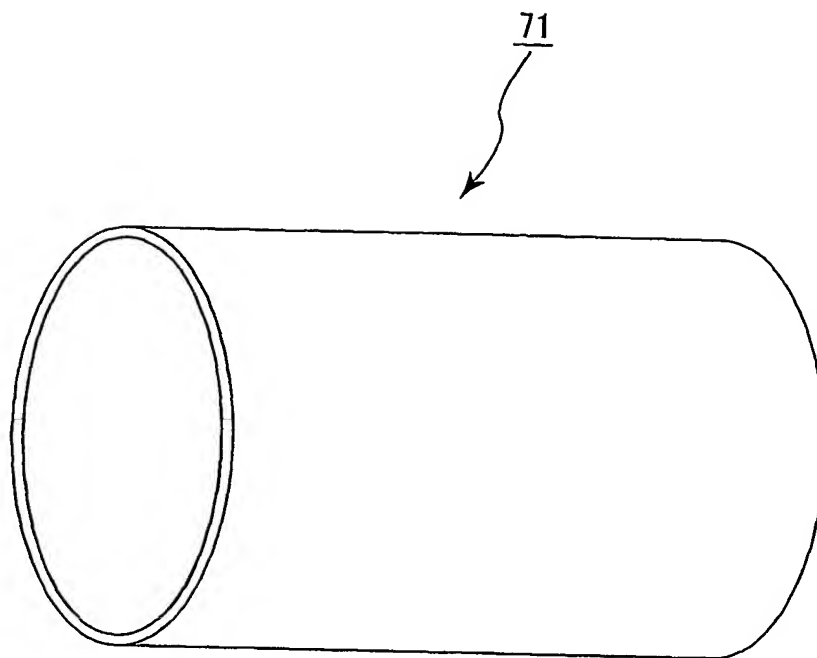


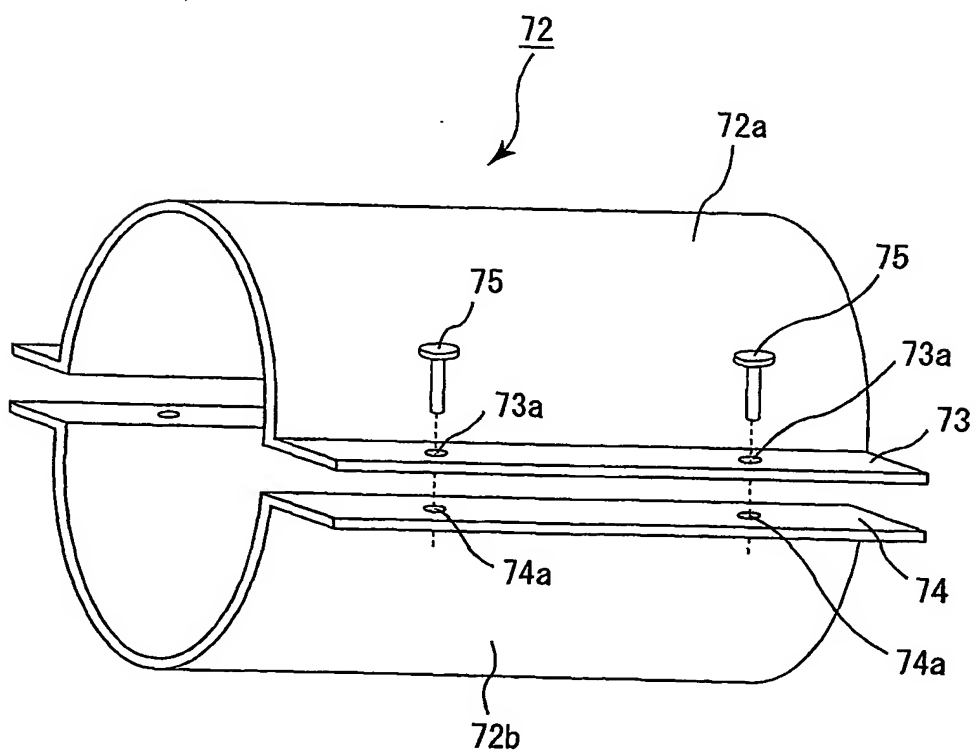
図7

7/7

(a)



(b)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> F01N3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> F01N3/02, B01D46/00, B01D39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5595581 A (NGK Insulators, Ltd.), 21 January, 1997 (21.01.97), Full text; table 2 & JP 7-332064 A	1, 2, 5 3, 4, 6
Y	JP 9-173866 A (Nippon Soken, Inc.), 08 July, 1997 (08.07.97), Fig. 1 (Family: none)	3, 4
Y	JP 2001-73743 A (Nissan Diesel Motor Co., Ltd.), 21 March, 2001 (21.03.01), Fig. 1 (Family: none)	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family
--------------------------------------	---	--------------------------	--

Date of the actual completion of the international search  
11 August, 2003 (11.08.03)

Date of mailing of the international search report  
26 August, 2003 (26.08.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/04480

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 146426/1984 (Laid-open No. 62217/1986) (Toyota Motor Corp.), 26 April, 1986 (26.04.86), Full text (Family: none)	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> F01N 3/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> F01N 3/02, B01D 46/00, B01D 39/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5595581 A (NGK Insulators, Ltd.), 1997.	1, 2, 5
Y	01. 21, 全文, 表2 & JP 7-332064 A	3, 4, 6
Y	JP 9-173866 A (株式会社日本自動車部品総合研究 所), 1997. 07. 08, 図1 (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 2001-73743 A (日産ディーゼル工業株式 社), 2001. 03. 21, 図1 (ファミリーなし)	6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 08. 03

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀田 貴志

3T

9719

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	日本国実用新案登録出願59-146426号（日本国実用新案登録出願公開61-62217号）の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム（トヨタ自動車株式会社），1986.04.26，全文（ファミリーなし）	1-6